



Universidade de Aveiro Departamento de Física

2011

**Mauro Gonçalo
Simões Santos**

**Fabrico e modulação de células solares orgânicas
do tipo BHJ**



**Mauro Gonçalo
Simões Santos**

**Fabrico e modulação de células solares orgânicas
do tipo BHJ**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários  obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT, no âmbito do
projeto PTDC/108701/2008, “*Fotovoltaicos
a partir de Materiais Orgânicos – PhotoM*”

*Aos meus pais, pois sem eles,
não estaria onde estou hoje.*

o júri

Presidente

Prof.^a Dr.^a Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Orientador

Prof. Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof.^a Dr.^a Isabel Maria das Mercês Ferreira
Professora Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa

agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Luiz Fernando Ribeiro Pereira, pelo conhecimento transmitido, oportunidades oferecidas, e acima de tudo, pela sua completa disponibilidade para tudo, sobretudo pelas discussões de ideias mas também pelos momentos mais descontraídos. Foi um prazer enorme ser seu aluno. Obrigado Luiz!

Ao Centi – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e inteligentes.

À FC, pelo financiamento concedido na Bolsa de Investigação no âmbito do projeto PTDC/FIS/108701/2008, “Fotovoltaicos a partir de Materiais Orgânicos – PhotoM”.

Ao TóZé, pela imensurável ajuda e apoio neste trabalho mas também pela grande amizade. Obrigado!

À minha mãe, por toda a paciência para me ajudar sempre que foi preciso, por todo o sacrifício e muito mais. Obrigado Mãe!

Ao meu pai, que embora não perceba do meu trabalho, nunca deixou de me apoiar. Obrigado Pai!

Ao meu irmão, pelas risadas e divertimento. Obrigado Igor!

Às pessoas presentes na “mesa”, pelas dúvidas esclarecidas e risos partilhados. Obrigado!

Aos meus amigos, pois sem eles o que seria a vida? Obrigado!

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta na minha vida e no meu trabalho, e que por alguma razão me tenha esquecido. Obrigado!

E por fim, à Soraia porque é ela que faz nascer o meu sol a cada dia. Obrigado Su!

palavras-chave

Célula Solar Orgânica, Modulação, Série, Paralelo, MEH-PPV, PCBM, PEDOT:PSS, ITO, Grelha metálica rectangular

resumo

O presente trabalho procedeu ao fabrico e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados na arquitetura do tipo *bulk heterojunction*, com uma camada ativa composta por MEH-PPV e PCBM. Foi também realizada a modulação das células solares orgânicas para conhecer o seu comportamento eléctrico quando ligadas em conjunto tomando partido de ligações em série e paralelo. Uma possível substituição da camada de ITO por uma grelha metálica rectangular e PEDOT:PSS foi também abordada e optimizada através de simulações computacionais.

keywords

Organic Solar Cell, Modulation, Series, Parallel, MEH-PPV, PCBM, PEDOT:PSS, ITO, Rectangular metallic grid

abstract

In this work, the fabrication and characterization of organic photovoltaic devices was carried out based on the bulk heterojunction architecture, with an active layer made of MEH-PPV and PCBM. The modulation of organic solar cells was also investigated to learn about their electrical behaviour when organic solar cells are connected together taking advantage of connections in series and parallel. A possible replacement of the ITO layer by a rectangular metallic grid and PEDOT:PSS was also addressed and optimized using computer simulations.

*"In nature nothing is created, nothing is lost,
everything is transformed."*

Jean Renoir (1894 - 1979)

Índice

I. Lista de Abreviações

II. Lista de Figuras

1. Introdução	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos.....	2
2. Semicondutores Inorgânicos	3
2.1. Junção P-N.....	3
2.2. Junção Metal – Semicondutor.....	4
2.3. Transporte de carga em junções Metal-Semicondutor	6
3. Semicondutores orgânicos.....	7
3.1. O átomo de carbono.....	7
3.2. Bandas de energia em semicondutores orgânicos	8
3.3. Quasi-partículas	8
3.4. Fotogeração de excitações.....	9
3.5. Interfaces	10
3.6. Transporte de carga.....	12
4. Arquitetura de dispositivos.....	13
4.1. Dispositivos <i>bulk heterojunction</i>	13
5. Técnicas laboratoriais.....	15
5.1. Spin coating	15
5.2. Deposição Térmica	15
6. Caracterização de dispositivos fotovoltaicos.....	17
6.1. Condições padrão	17
6.2. Curvas e parâmetros de caracterização	18
6.3. Circuito equivalente.....	20
7. Modularidade	21
7.1. Relações matemáticas	21
7.2. Matriz de células	22
8. Grelhas metálicas	23
8.1. Resistência superficial	23
8.2. Modelo computacional.....	25
8.3. Simulação de grelhas	25
8.3.1. Grelha Rectangular.....	26
9. Tratamento computacional dos dados experimentais	27
9.1. Algoritmos genéticos.....	27
10. Trabalho laboratorial	29

10.1. Preparação de limpeza de substratos	29
10.2. Deposição das camadas.....	29
11. Resultados e Discussão.....	31
11.1. Células individuais	31
11.2. Células em grupo	34
11.2.1. Comportamento observado.....	35
11.2.2. Resistências R_s e R_p	36
11.2.3. Potência máxima	37
11.2.4. Tensão em circuito aberto e corrente em curto-circuito	38
11.3. Grelhas	39
11.3.1. Grelha quadrada.....	40
11.3.2. Variação da espessura de metal.....	41
11.3.3. Variação dos espaços intermédios	42
11.3.4. Variação dos parâmetros horizontais	42
11.3.5. Comparação de resultados	43
12. Conclusões e trabalho futuro	45
Lista de Publicações.....	47
Comunicações em Conferências	47
Referências.....	49

I. Lista de Abreviações

AM1.5 G	<i>Air Mass 1.5 Global</i>
FF	Factor de forma
I_{sc}	Corrente em curto circuito
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
M-I-M	Metal-Isolador-Metal
MEH-PPV	<i>poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]</i>
PCBM	<i>[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester</i>
PEDOT:PSS	<i>Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)</i>
SC	Semicondutor
V_{oc}	Tensão em circuito aberto
λ	Comprimento de onda

II. Lista de Figuras

Figura 1 – a) Junção P-N abrupta (adaptado de [3]); b) Curva de comportamento I-V de um díodo. polarizado diretamente ($V > 0$) e inversamente ($V < 0$) (adaptado de [4])	4
Figura 2 – Junção metal-semicondutor tipo n em 4 situações distintas: a) antes da junção; b) depois da junção; c) polarizada inversamente; d) polarizada diretamente. [5]	5
Figura 3 – Figura ilustrativa dos mecanismos de transporte de carga presentes numa junção do tipo metal-semicondutor (adaptado de [2])	6
Figura 4 – Esquema das ligações tipo π e σ com as respectivas deslocalizações (adaptado de [6])	7
Figura 5 – Diagrama de níveis energéticos utilizados como <i>gap</i> nos semicondutores orgânicos (adaptado de [6])	8
Figura 6 – Fotogeração de carga numa estrutura tipo MIM (adaptado de [8])	10
Figura 7 – Mecanismos envolvidos na geração de carga em materiais orgânicos [8]	11
Figura 8 – Diagrama de bandas de energia das arquiteturas de: a) camada simples; b) camada dupla.	13
Figura 9 – Diagrama dos passos envolvidos durante a fotogeração de carga dentro da camada ativa de células solares orgânicas baseadas na arquitetura <i>bulk heterojunction</i> . Os processos (i) a (vi) correspondem aos discutidos na secção 3.5 Interfaces (adaptado de [7])	14
Figura 10 – Diagrama de bandas de energia para células solares orgânicas baseadas na arquitetura <i>bulk heterojunction</i> . Os processos (i) a (vi) correspondem aos discutidos na secção 3.5 Interfaces (adaptado de [7])	14
Figura 11 – Esquema da câmara de evaporação térmica utilizada	16
Figure 12 – Esquema ilustrativo dos diferentes coeficientes de massa de ar em relação à sua posição e posição do sol (adaptado de [12])	17
Figura 13 – Espectro definido pelas condições A.M. 1.5 (Gerado a partir de [11])	18
Figura 14 – Curva típica J-V do comportamento eléctrico de uma célula solar: a) curva linear; b) curva semi-logarítmica (V continua linear)	19
Figura 15 – Circuito eléctrico equivalente de uma célula fotovoltaica: a) não ideal (usado para ajuste do comportamento eléctrico das células solares), b) ideal.	20
Figura 16 – Esquema das montagens utilizadas para caracterizar células em grupo: a) série; b) paralelo; c) módulo 2x2	21
Figura 17 – Esquemas de comparação entre (a) resistência volúmica e (b) resistência superficial. O esquema (b) é visto de cima dado que a espessura pode ser ignorada através do uso da resistividade superficial. A cor cinzenta representa os eléctrodos e a vermelha o material.	23
Figura 18 – Esquema para comparação de resistência superficial em diferentes tamanhos do mesmo material entre eléctrodos: a) célula unitária de material; b) duas células unitárias alinhadas entre eléctrodos; c) duas células lado a lado; d) quatro células unitárias em contacto.	24

Figura 19 – Relação entre uma área quadrada de material e o seu circuito eléctrico equivalente.	25
Figura 20 – Esquema de rede metálica básica (apta para simulação) entre eléctrodos, composta por metal (cinzento) e PEDOT:PSS (vermelho). A área sombreada a amarelo representa a semente da grelha.....	26
Figura 21 – Esquema da semente usada na geração de grelhas metálicas rectangulares onde WMETAL representa a espessura do metal no sentido horizontal e LMETAL na vertical, e, WPEDOT: PSS representa a espessura do PEDOT:PSS na horizontal e LPEDOT: PSS na vertical.....	26
Figura 22 – Fluxograma genérico de um algoritmo genético	27
Figura 23 – Etapas de construção: a) Substrato inicial (vidro com ITO); b) Substrato após decapagem do ITO e limpeza; c) Deposição de PEDOT:PSS por <i>spin coating</i> ; d) Evaporação do solvente do PEDOT:PSS (H ₂ O); e) Deposição da camada ativa por <i>spin coating</i> ; f) Evaporação do solvente da camada ativa (Clorofórmio); g) Evaporação do alumínio. A identificação corresponde a: 1) Vidro; 2) Pistas de ITO; 3) Camada de PEDOT:PSS; 4) Camada ativa; 5) Pistas de alumínio.	30
Figura 24 – a) Estrutura de uma célula solar orgânica produzida; b) Diagrama dos níveis de energia. 30	
Figura 25 – Gráficos do comportamento J-V de duas células construídas através do mesmo processo: Esquerda) mgs5-1; Direita) mgs2-1.....	32
Figura 26 – Curvas I-V das células 1 a 4 das séries: Esquerda) mgs24; Direita) mgs25.....	34
Figura 27 – Curvas comportamentais de dispositivos ligados em conjunto (série) para mgs24 (esquerda) e mgs25 (direita). O conjunto 1 representa as células 1 e 2 ligadas em conjunto, enquanto o 2 representa as células 1, 2 e 3 e o conjunto 3, a totalidade das células ligadas em conjunto.	35
Figura 28 – Curvas comportamentais de dispositivos ligados em conjunto (paralelo) para mgs24 (esquerda) e mgs25 (direita). O conjunto 1 representa as células 1 e 2 ligadas em conjunto, enquanto o 2 representa as células 1, 2 e 3 e o conjunto 3, a totalidade das células ligadas em conjunto.	35
Figura 29 – Variação da RS em função do número de células ligas em série e paralelo para as séries mgs24 (esquerda) e 25 (direita).	36
Figura 30 – Variação da R _p em função do número de células ligas em série e paralelo para as séries mgs24 (esquerda) e 25 (direita).	37
Figura 31 – Gráficos da variação da potência máxima (real e extrapolada) em função do número de células ligas em paralelo e série para as séries de células mgs24 (esquerda) e mgs25 (direita).	38
Figura 32 – Gráficos da variação da corrente em curto-circuito (real e extrapolada) em função do número de células ligas em paralelo e série para as séries de células mgs24 (esquerda) e mgs25 (direita).	38
Figura 33 – Gráficos da variação da tensão em circuito aberto (real e extrapolada) em função do número de células ligas em paralelo e série para as séries de células mgs24 (esquerda) e mgs25 (direita).	39
Figura 34 – Variação da resistência total e da percentagem de metal de uma grelha quadrada em função da espessura do metal e dos espaçamentos entre linhas metálicas.....	40
Figura 35 – Variação da resistência total e da percentagem de metal de uma grelha rectangular em função da espessura das linhas metálicas horizontais e verticais.....	41

Figura 36 – Variação da resistência total e da percentagem de metal de uma grelha rectangular em função do tamanho dos espaços intermédios horizontais e verticais.	42
Figura 37 – Variação da resistência total e da percentagem de metal de uma grelha rectangular em função do tamanho dos espaços intermédios e linhas metálicas horizontais.	43

1. Introdução

1.1. Motivação

Com o desenvolvimento tecnológico e aumento populacional mundial, o consumo energético aumenta com o passar dos anos e prevê-se que este continue a aumentar caso nada seja feito no sentido de contrariar este aumento. Hoje em dia, a produção energética mundial baseia-se maioritariamente em combustíveis.

Os combustíveis fósseis (petróleo, carvão, etc.) são fontes energéticas não renováveis (limitadas à quantidade de matéria-prima presente no nosso planeta) responsáveis por grandes impactos ambientais (poluição atmosférica, buraco do ozono, etc.). Torna-se necessária a adopção de novos meios de produção energética de forma a diminuir e possivelmente eliminar a dependência mundial nos combustíveis fósseis e as suas pegadas ambientais.

A solução que tem vindo a ser usada passa pela adopção do uso de energias renováveis (eólica, solar, etc.), cujo custo embora seja mais elevado relativamente a fontes não renováveis, são no entanto fontes inesgotáveis e com baixo impacto ambiental. Estas fontes representam energias limpas.

Com 10^{18} kWh de energia solar a chegar à Terra anualmente, o sol representa uma óptima fonte para aproveitamento energético e como tal, a tecnologia responsável pela conversão de fotões em electrões tem vindo a evoluir ao longo dos anos e através de várias gerações.

Sendo as duas primeiras gerações baseados em semicondutores orgânicos, a terceira geração de células solares é no entanto baseada em polímeros semicondutores. Os fotovoltaicos orgânicos apresentam no entanto algumas vantagens em relação aos inorgânicos, isto é, uma redução de custos e um fabrico mais simples uma vez que os materiais orgânicos podem ser processados sob forma líquida. Este último ponto implica que sejam possíveis obter células extremamente leves e finas (<1 mm) podendo também ser construídas sob substratos flexíveis ou mesmo irregulares. Como nem tudo são pontos positivos, algumas problemas ainda tem de ser resolvidos tal como a estabilidade dos dispositivos, a eficiência, o tempo de vida, a elevada desordem molecular, o seu comportamento quando ligadas em grupo, entre outros.

Por tudo isto, as células solares orgânicas e a electrónica orgânica em geral não devem ser vistas como uma tecnologia rival à já existente mas sim como complemento da mesma. Em certas situações, a aplicação de fotovoltaicos orgânicos é melhor, como no caso de ser necessário uma célula flexível (exemplos: roupa, mochilas, guarda sol, velas náuticas) ou quando os tempos de vida não precisam de ser tão elevados como os da tecnologia baseada em silício, permitindo reduzir custos (exemplo: *gadgets*).

1.2. Objetivos

Para promover uma melhor compreensão sobre células solares orgânicas e os princípios da electrónica orgânica, é feita uma breve introdução aos semicondutores inorgânicos (Capítulo 2) de forma a realizar um paralelismo com os orgânicos e promover uma mais fácil compreensão dos mecanismos típicos da electrónica orgânica (Capítulo 3).

Os capítulos seguintes abordam as diferentes arquiteturas existentes de células solares orgânicas (simples, duplas e *bulk heterojunction*) (Capítulo 4), dando ênfase à arquitetura utilizada no presente trabalho (tipo *bulk heterojunction*). As técnicas laboratoriais e materiais são abordados no Capítulo 5.

O Capítulo 6 introduz as condições de caracterização de células solares (*A.M.1.5 G*), e as respectivas curvas de comportamento esperadas e características extraídas destes. O comportamento de uma células solar possui um equivalente sob forma de circuito eléctrico, representado no Capítulo 6.3. A partir deste é possível extrair parâmetros relativos às características físicas das células.

O *upscale* industrial das células solares orgânicas para aplicação ao mundo real requer que alguns detalhes relativos às mesmas sejam previamente estudados e otimizados. O Capítulo 7 aborda o assunto principal deste trabalho, o comportamento eléctrico de células solares ligadas em conjunto, isto é, módulos de células. O *upscale* industrial requer também uma diminuição do custo de fabrico das células de forma a serem economicamente mais competitivas. Para melhorar este fator, foi estudada a possível substituição da camada de ITO (componente mais dispendioso das células solares orgânicas) por uma grelha metálica (Capítulo 8).

O Capítulo 10 trata dos ajustes computacionais realizados às curvas de comportamento das células solares através de algoritmos computacionais e o cálculo do erro associados aos mesmos. Estes ajustes são realizados primeiramente por algoritmos genéticos de forma a convergir rapidamente para o bom ajuste e depois são melhorados através de um algoritmo de minimização. Estes ajustes permitem a extração dos parâmetros discutidos no Capítulo 6.3.

O processo laboratorial de construção de células solares orgânicas é descrito no Capítulo 11 e os resultados do mesmo e respetiva discussão no 12. Neste último, são ainda apresentados os resultados obtidos computacionalmente para a resistência de grelhas metálicas. O último capítulo serve para concluir este trabalho, abordando os pontos mais relevantes e sugerindo possíveis caminhos para trabalho futuro.

2. Semicondutores Inorgânicos

Os materiais presentes na natureza e criados pelo homem podem ser classificados em 3 grupos consoante a sua condutividade eléctrica. Estes dividem-se em condutores, isoladores e semicondutores. Os semicondutores são materiais cuja condutividade se situa na ordem dos 10^3 a 10^{-8} Scm^{-1} (intervalo de separação entre condutores e isoladores) e cujo comportamento eléctrico os torna interessantes com vista à aplicação ao fabrico de dispositivos, nomeadamente, células solares orgânicas e inorgânicas (foco deste trabalho).

2.1. Junção P-N

Uma junção P-N é formada através da junção de um semiconductor de tipo p a um de tipo n . Esta junção é criada no mesmo cristal (usual mas não exclusivamente silício ou germânio) através de dopagem deste com impurezas (processo de alteração da condutividade intrínseca de um material). Partindo do mesmo cristal, parte é dopada com impurezas do tipo dador de electrões, tornando-se o lado n (podendo transportar electrões) enquanto a outra parte do cristal recebe aceitadores de electrões tornando-se o lado p (podendo transportar lacunas). Estes são os portadores de carga maioritários [1].

Devido ao gradiente de concentração criado pelo contacto de semicondutores de tipo p e n , as lacunas (do semiconductor tipo p) e electrões (do semiconductor tipo n) atraem-se e recombinaem criando zonas neutras junto da junção. No equilíbrio surge uma zona espacial sem carga livre – zona de depleção. Esta zona é uma barreira de potencial que terá de ser vencida energeticamente pelos portadores de carga de forma a ocorrer condução de carga eléctrica. A diferença de potencial da junção, V_{bi} , pode ser calculada através de:

$$V_{bi} = \frac{K_B T}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad \text{Eq. 1}$$

em que K_B é a constante de Boltzman, T a temperatura, q a carga do electrão, N_A a concentração de aceitadores, N_D a concentração de dadores e n_i a concentração intrínseca de portadores [2].

O movimento de cargas dentro do material origina uma corrente de difusão: os electrões difundidos do semiconductor tipo n para o p criam lacunas no semiconductor de tipo n enquanto as lacunas provenientes do semiconductor do tipo p fazem o processo inverso criando portadores negativos junto deste.

Com a carga acumulada em ambos os lados da zona de depleção surge um campo eléctrico oposto à corrente de difusão. Este campo gera uma corrente de deriva que leva ao movimento de lacunas do semiconductor do tipo n para o p e dos electrões do semiconductor de tipo p para o n . Os portadores de carga da corrente de difusão são chamados portadores maioritários e os da corrente de deriva minoritários.

Eventualmente, com a existência de ambas as correntes (difusão e deriva) e a fluir em sentidos opostos, o semiconductor entra em equilíbrio térmico, isto é, as correntes anulam-se, deixando de existir movimentação de carga no material.

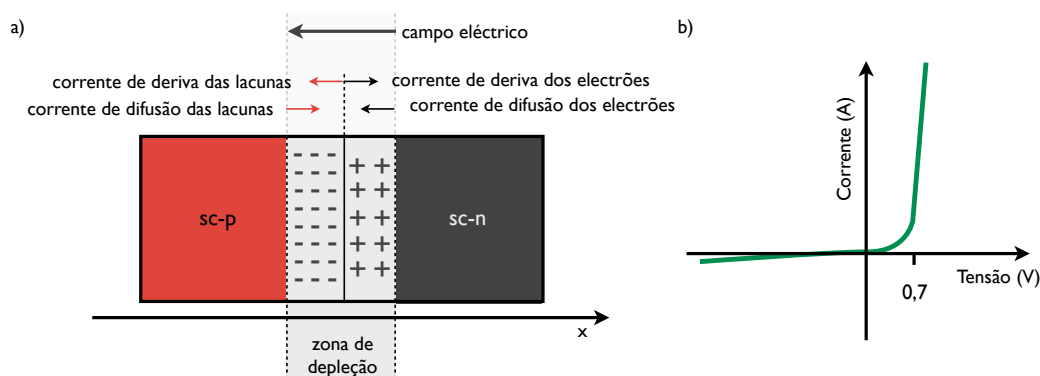


Figura 1 – a) Junção P-N abrupta (adaptado de [3]); b) Curva de comportamento I-V de um díodo. polarizado diretamente ($V > 0$) e inversamente ($V < 0$) (adaptado de [4])

O comportamento elétrico de uma junção P-N é utilizado na construção de díodos. Ao polarizar os terminais de um díodo, podem ocorrer duas situações consoante a polarização seja direta (*forward bias*) ou inversa (*reverse bias*). Se o dispositivo for polarizado diretamente (tensão positiva do lado *p* e negativa do lado *n*), a barreira de potencial diminui, possibilitando um aumento da corrente de difusão através da junção e logo maior condução de corrente. Se o dispositivo for polarizado inversamente, a barreira aumenta, diminuindo a corrente de difusão. Neste regime de polarização, a corrente toma valores próximos de zero. O comportamento elétrico típico do díodo pode ser visto na Figura 1-b.

Na electrónica orgânica, o comportamento de uma junção P-N é observado em OLEDs (LEDs orgânicos) e em dispositivos fotovoltaicos. Relativamente aos dispositivos fotovoltaicos, enquanto os fotões da radiação incidente permitem criar pares electrão-lacuna perto da junção (desde que a sua energia consiga superar a energia da barreira de potencial), o campo eléctrico existente na mesma permite separá-los em portadores de carga livres (electrões e lacunas) e difundirlos dentro do dispositivo até aos eléctrodos gerando corrente eléctrica.

2.2. Junção Metal – Semicondutor

A junção de um metal com um semiconductor origina um comportamento diferente do observado para uma junção P-N. Junto da interface dá-se a formação de uma barreira de potencial cujo comportamento depende das características do metal e semiconductor (tipo *n* ou tipo *p*). Para descrever o processo de junção, um semiconductor de tipo *n* é utilizado como referência uma vez que é possível realizar uma analogia com um semiconductor de tipo *p*.

Os semicondutores tipo *n* possuem o nível de Fermi mais próximo da banda de condução uma vez que estes foram dopados de forma a garantir uma condução de electrões (servem como portadores de carga maioritários).

Ao criar uma junção, tal como no junção P-N, o novo material procurar estabelecer um equilíbrio térmico com a movimentação de cargas do semiconductor (electrões em excesso) para o metal (défice de electrões). O equilíbrio térmico provoca um alinhamento dos níveis de Fermi dos dois materiais através de uma variação do nível de Fermi do semiconductor em quantidade igual à diferença entre as duas funções de trabalho dos materiais.

Junto da junção e quando a função de trabalho do metal é superior à do semiconductor, as bandas de condução e valência deixam de ser constantes, observando-se a formação de uma curvatura das mesmas. Este comportamento deve-se à passagem dos electrões do semiconductor para o metal uma vez que o nível de Fermi deste é menor deixando o semiconductor com uma menor densidade de estados relativamente ao metal. Esta curvatura das bandas causa um afastamento da banda de condução do nível de Fermi, surgindo uma zona de depleção e dando lugar ao aparecimento da barreira de potencial também denominada de barreira de Schottky.

A condução de corrente fica dependente da barreira de Schottky, conferindo-lhe um carácter rectificador que ao ser polarizado diretamente diminui a barreira facilitando a passagem de carga pela junção para gerar carga. Se o dispositivo for polarizado inversamente, a barreira e respectiva zona de depleção aumentam, dificultando a passagem de portadores de carga.

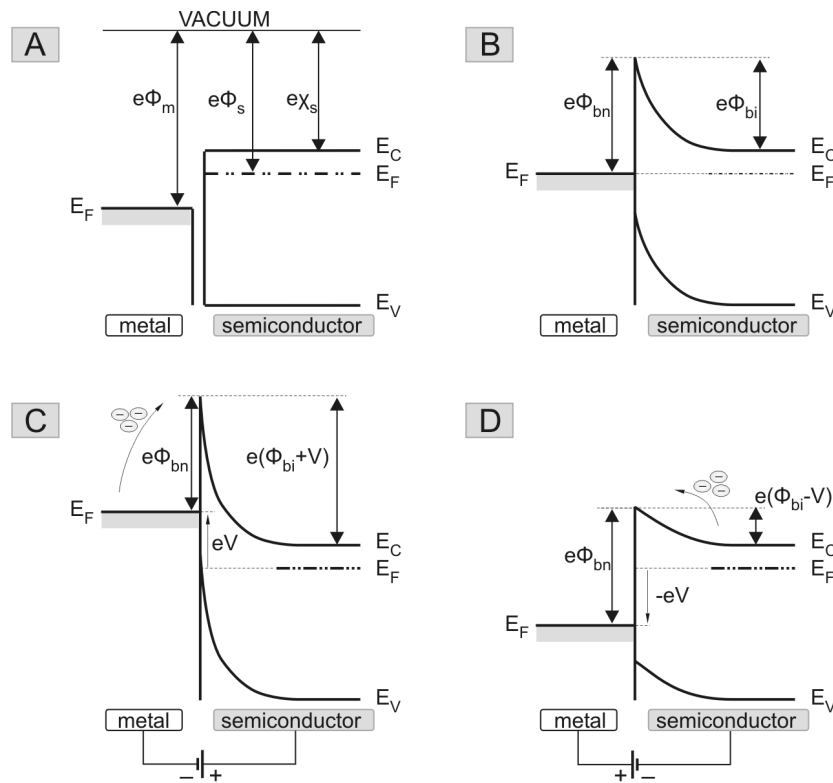


Figura 2 – Junção metal-semiconductor tipo *n* em 4 situações distintas: a) antes da junção; b) depois da junção; c) polarizada inversamente; d) polarizada diretamente. [5]

É possível realizar a mesma análise para um semiconductor tipo *p* considerando a situação em que a função de trabalho do metal é inferior à do semiconductor.

2.3. Transporte de carga em junções Metal-Semicondutor

O transporte de carga em junções entre metal e semicondutor é realizado através de portadores majoritários. Este tipo de transporte pode ser realizado através de cinco processos distintos quando a junção se encontra polarizada diretamente. A figura seguinte mostra esses processos:

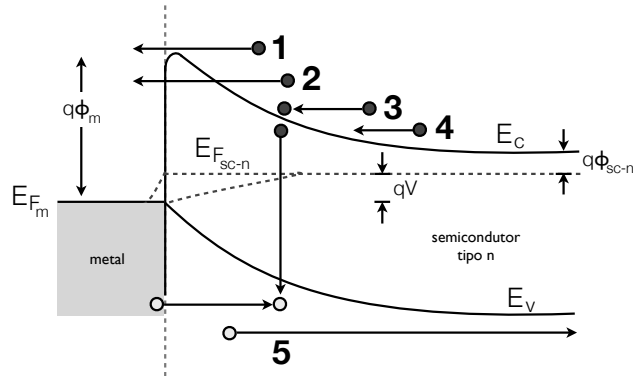


Figura 3 – Figura ilustrativa dos mecanismos de transporte de carga presentes numa junção do tipo metal-semicondutor (adaptado de [2])

Os mecanismos de transporte observados na Figura 3 são:

1. Emissão termiônica: transporte de electrões por cima da barreira de potencial desde o semicondutor até ao metal. Processo dominante em semicondutores dopados razoavelmente, por exemplo, silício com $N_D \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$;
2. Efeito túnel: processo de transporte de natureza quântica em que os portadores passam pela barreira através do efeito de túnel. Processo dominante nos semicondutores altamente dopados e responsável pelos contactos óhmicos;
3. Recombinação em regiões de carga espacial;
4. Difusão de electrões através da zona de depleção;
5. Difusão de lacuna injetadas pelo metal para o semicondutor.

No entanto, é necessário ter em conta a possível existência de fugas de corrente devido a campos eléctricos elevados junto dos limites físicos da junção bem como de defeitos electricamente ativos que capturam carga eléctrica (*traps*) existentes na mesma [2].

3. Semicondutores orgânicos

Os semicondutores orgânicos (pequenas cadeias, cadeias poliméricas ou pequenas moléculas - *small molecules*) são materiais orgânicos (materiais baseados no átomo de carbono) dotados de propriedades semicondutoras. Embora imensamente diferentes dos semicondutores inorgânicos, uma vez que as alterações do seu comportamento intrínseco são essencialmente devido a defeitos de estrutura atômica e molecular, do ponto de vista macroscópico os modelos gerais de condução eléctrica podem ser igualmente aplicados com sucesso.

3.1. O átomo de carbono

A elevada abundância de carbono no planeta faz com que este se torne extremamente atrativo para o desenvolvimento de novos dispositivos. Este serve como a base tecnológica da electrónica orgânica, onde desempenha um papel tanto de estruturação como de condução de carga.

Dos quatro electrões de valência do carbono, três criam ligações σ (simples, duplas ou triplas). As ligações σ são criadas pela sobreposição de orbitais electrónicos de dois átomos de carbono vizinhos. O último electrão de valência permanece na orbital p perpendicular ao plano da ligação σ permitindo uma sobreposição com as orbitais p de carbonos vizinhos originando ligações covalentes π . As sucessivas ligações σ entre átomos de carbono originam cadeias poliméricas com electrões deslocalizados - ligações π .

As ligações π são ligações energeticamente mais fracas do que as σ , conferindo aos electrões presentes nestas bandas uma mobilidade superior, permitindo-lhes deslocar-se livremente ao longo da cadeia molecular. Este fenómeno permite tomar partido de materiais orgânicos como semicondutores. A natureza p ou n é determinada pela localização dos estados de defeitos electricamente ativos no material “intrínseco” i.e. não intencionalmente dopado.

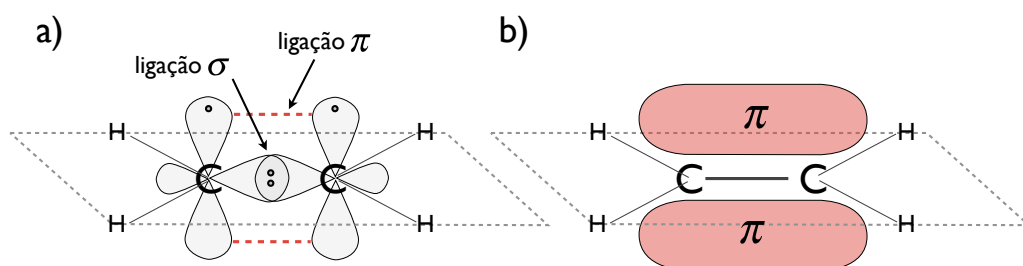


Figura 4 – Esquema das ligações tipo π e σ com as respectivas deslocalizações (adaptado de [6]).

3.2. Bandas de energia em semicondutores orgânicos

Devido à sobreposição de orbitais electrónicos, as ligações σ e π podem dividir-se em ligações ligantes (σ e π) e anti-ligantes (σ^* e π^*). Para ligações π e π^* , o nível de maior energia completamente preenchido por electrões é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) enquanto o nível de menor energia completamente desocupado é denominado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença de energias (*gap* de energia) entre o HOMO e o LUMO permite a ocorrência de transições electrónicas entre estes níveis.

Em comparação com semicondutores inorgânicos, os semicondutores orgânicos possuem tipicamente *gaps* de 2 eV ($\lambda \approx 620 \text{ nm}$) em oposição aos de 1.1 eV do silício. Para aplicações fotovoltaicas, significa que a radiação com λ superior a 620 nm não é aproveitada pelos semicondutores orgânicos. Por outro lado, caso a radiação incidente seja energeticamente elevada (muito superior ao *gap* do material), parte da mesma será dissipada termicamente no mesmo (através de fonões) não sendo aproveitada. Estas perdas resultam num pior aproveitamento do espectro solar (comparativamente p.ex. ao silício).

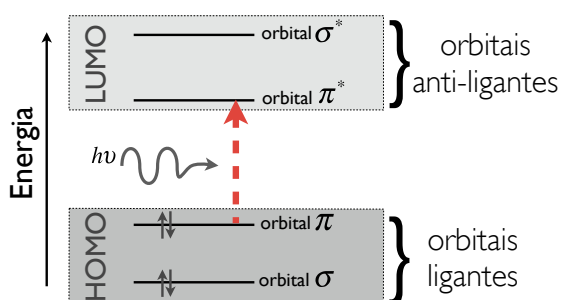


Figura 5 – Diagrama de níveis energéticos utilizados como *gap* nos semicondutores orgânicos (adaptado de [6]).

3.3. Quasi-partículas

Os portadores de carga responsáveis pela geração de corrente nos semicondutores orgânicos não provem da excitação direta de portadores de carga (electrões) como para os semicondutores inorgânicos. Nos semicondutores orgânicos, a geração de carga é um processo complexo, envolvendo múltiplas quasi-partículas.

Uma quasi-partícula ou partícula composta é um conceito que considera um conjunto de partículas mais simples (protões, electrões, neutrões, lacunas, etc.) como uma só partícula. Este conjunto pode ser considerado com uma partícula apenas dado que as suas partículas constituintes se encontram unidas entre si de forma estável geralmente através de forças colombianas.

Um excitação (ou estado excitado) é uma quasi-partícula composta por uma lacuna e um electrão excitado. Uma vez que esta partícula depende de um estado electrónico excitado, o seu tempo de vida é finito ($\approx ns$).

Os polarões são quasi-partículas compostas por um portador de carga (lacuna ou electrão) e a respectiva polarização causada pelo mesmo no seu meio envolvente. Em polímeros orgânicos, devido à forte localização de electrões e lacunas, a polarização local do meio envolvente provocada pelo polarão faz com estes possam ser vistos como negativos ou positivos. Em alguns casos, a polarização é suficientemente forte para provocar a deformação da molécula onde se encontra o polarão. Este efeito levanta problemas na utilização de materiais orgânicos como semicondutores. Para gerar corrente é necessário existir movimentação de carga. No entanto, para semicondutores orgânicos, o movimento de um polarão requer que o potencial de deformação molecular seja vencido antes de este se mover. Este processo dificulta o transporte de carga, diminuindo a mobilidade de carga. Este efeito é chamado de *self-trapping*.

Devido à rigidez das redes cristalinas de materiais inorgânicos, o efeito da polarização local do meio envolvente provocado pelo polarões não é sentido tão intensamente comparativamente com materiais orgânicos.

Da mesma forma que se considera um excitão como uma quasi-partícula, também um par de polarões (um positivo e um negativo) situados em moléculas distintas o são. Nas condições certas, este par é o “estado” intermédio entre um excitão e portadores de carga livres (polarões livres) no semicondutor orgânico.

Os exciplexos são excitões localizados junto de uma interface entre dois materiais orgânicos. Devido à sua localização, esta quasi-partícula comporta-se de forma diferente relativamente aos excitões afastados das interfaces, localizados no interior dos materiais. Para além de apresentar fotoluminescência (tons avermelhados) gerado por recombinação desta quasi-partícula, também o tempo de vida desta quasi-partícula é superior ao do excitão devido à estabilização energética promovida por estados electrónicos apenas presentes junto das interfaces [7].

3.4. Fotogeração de excitões

A evolução das arquiteturas das células solares orgânicas veio demonstrar a elevada importância das interfaces entre materiais dador/aceitador nos fotovoltaicos orgânicos. Isto pode ser claramente observado na transição entre arquiteturas de dupla camada (camada de aceitador construída por cima da do dador) para *bulk-heterojunction* (mistura de materiais aceitador e dador para obtenção de uma camada única), em que embora o seu princípio de funcionamento seja o mesmo, devido a um elevado aumento da área da interface, dá-se um aumento da geração de carga e por consequente, um aumento da eficiência.

O caso mais simples e exemplificativo de fotogeração de um excitão ocorre no interior de um material isolador colocado entre dois eléctrodos metálicos (estrutura MIM: metal-isolador-metal) (Figura 6). Numa estrutura MIM, as diferenças relativas de funções de trabalho entre materiais promovem o aparecimento de um campo eléctrico interno permitindo a separação de excitões fotogerados por incidência de luz no material isolador e respectivo transporte dos electrões e lacunas até aos respectivos eléctrodos e seguidamente até ao circuito externo. A polarização aplicada aos eléctrodos auxilia este processo, desde que esta seja aplicada a favor do campo eléctrico existente no material. Caso contrário, o campo aplicado anula o interno, impedindo a separação da carga gerada em portadores de carga livres.

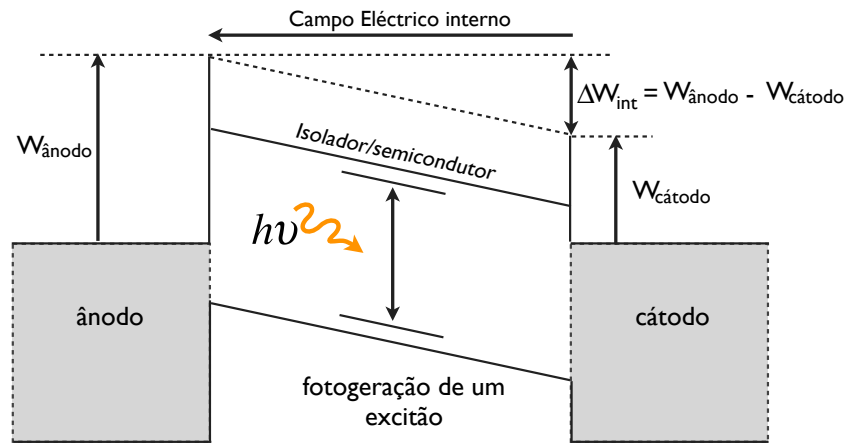


Figura 6 – Fotogeração de carga numa estrutura tipo MIM (adaptado de [8]).

Neste modelo, a função de trabalho do dispositivo é dada pela expressão matemática $\Delta W_{dispositivo} = W_{\text{ânodo}} - W_{\text{cátodo}}$ onde $W_{\text{ânodo}}$ representa a função de trabalho do ânodo e $W_{\text{cátodo}}$ a do cátodo.

A falha da separação dos pares electrão-lacuna em portadores de carga livre leva à recombinação dos mesmos. A recombinação de portadores de carga é um processo no qual um ião carregado positivamente recebe um electrão permitindo a recombinação dos mesmos através de processos radiativos (libertação de energia sob forma de fotões) ou não radiativos (libertação de energia sob forma de vibração para a rede/estrutura molecular - fonões).

Uma vez que os electrões e lacuna são formados e recombinados aos pares, e para manter a carga interna do material constante, a taxa de geração e recombinação de portadores de carga livres é igual.

3.5. Interfaces

Tal como sugerido anteriormente, as interfaces entre materiais dadores e aceitadores de portadores de carga possuem um papel de relevo nos dispositivos orgânicos, sendo responsáveis pela geração de portadores de carga livres.

O processo de geração de carga em semicondutores orgânicos é mais complexo comparativamente com os inorgânicos. As etapas envolvidas na geração de portadores de carga livre, por ordem, são:

1. Absorção radiativa e geração de excitações: A absorção de fotões da radiação incidente na camada ativa gera excitações devido à passagem de um electrão do estado HOMO para o LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$). Esta passagem origina uma lacuna no estado HOMO que fica emparelhada com o electrão excitado devido a uma energia de ligação ($E_{\text{excitação}}$). Esta energia é inferior à energia de gap (E_{gap}) entre os estados HOMO e LUMO. Para materiais orgânicos, a energia de ligação do excitação é dada por $E_{\text{gap}} - E_{\text{excitação}}$, sendo usual tomar valores entre 0.1 eV e 0.2 eV. Corresponde aos processos (1) e (2) da Figura 7.

2. Difusão de excitões: Os excitões fotogerados são difundidos no interior do material dador até a uma interface de materiais. Durante a difusão, ocorre recombinação de excitões, provocando uma diminuição de eficiência. Corresponde ao processo (3) da Figura 7.
3. Dissociação de excitões: A dissociação de excitões é realizada à custa de campos eléctricos locais fortes, geralmente presentes junto das interfaces entre materiais dador e aceitador. Estes campos são gerados desde que o estado LUMO do aceitador seja inferior ao estado excitado do excitão e da banda de condução do dador. Mais precisamente, a presença destes campos é garantida quando $E_{excitão} > E_{ionização}^{(aceitador)} - \chi_{electrónica}^{(aceitador)}$, onde $E_{excitão}$ representa a energia do excitão, $E_{ionização}^{(aceitador)}$ a energia de ionização do aceitador e $\chi_{electrónica}^{(aceitador)}$ a afinidade electrónica do aceitador. Mecanismo (4) presente na Figura 7.
4. Transporte e captura de carga nos eléctrodos: O transporte de carga é realizado através de “saltos” físicos da carga dentro e entre moléculas (*hopping*) até esta ser capturada nos eléctrodos. A existência de barreiras (*traps*) bem como defeitos na cadeia molecular leva a uma diminuição da mobilidade dos portadores. Para uma captura mais eficiente da carga, é necessário que se verifique que $E_{Fermi}^{(cátodo)} < E_{LUMO}^{(aceitador)}$ e $E_{Fermi}^{(ânodo)} > E_{HOMO}^{(aceitador)}$. Corresponde a (5) e (6) da Figura 7.

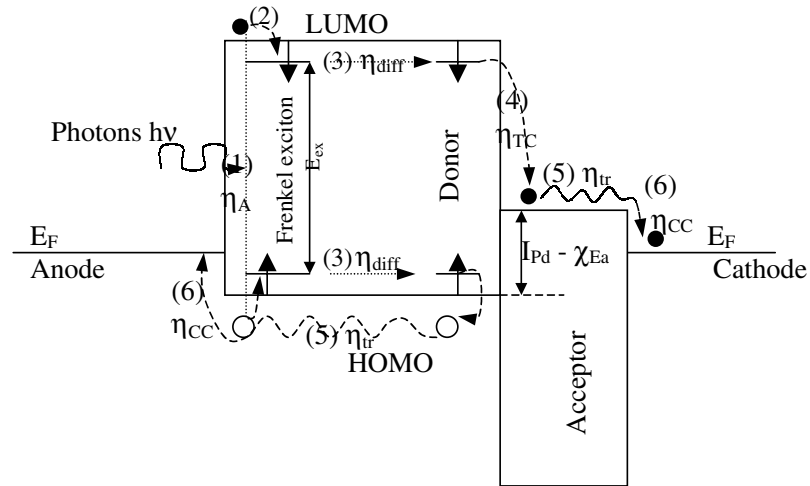


Figura 7 – Mecanismos envolvidos na geração de carga em materiais orgânicos [8].

Desde a fotogeração de excitões até à colecta de electrões e lacunas nos respectivos eléctrodos, todos os processos contribuem para a eficiência final do dispositivo. A eficiência total pode ser calculada através de:

$$\eta_{total} = \eta_{absorção} \cdot \eta_{difusão} \cdot \eta_{dissociação} \cdot \eta_{transporte} \cdot \eta_{colecta} \quad \text{Eq. 2}$$

onde $\eta_{absorção}$ corresponde à eficiência de absorção de fótons, $\eta_{difusão}$ à da difusão dos excitões, $\eta_{dissociação}$ à da dissociação dos excitões, $\eta_{transporte}$ à do transporte de carga até aos eléctrodos e $\eta_{colecta}$ à respectiva colecta nos eléctrodos.

De forma a realizar a construção de um fotovoltaico com sucesso e que todos os processos descritos estejam presentes nos dispositivos, é necessária uma escolha cuidadosa dos materiais utilizados na sua construção. As propriedades a ter em conta são a afinidade electrónica e potencial de ionização dos materiais, para que estas possam satisfazer as expressões discutidas acima. Desta

forma, os materiais com maior afinidade electrónica devem ser usados como aceitadores de electrões enquanto os com menor potencial de ionização como aceitadores de lacunas da banda de valência do material dador.

3.6. Transporte de carga

No interior das células solares orgânicas, as moléculas encontram-se alinhadas aleatoriamente, acopladas através de forças de Van der Waals. Esta fraca conformação molecular promove uma redução da sobreposição das funções de onda de portadores, não sendo possível a realização de transporte de carga a longas distâncias dentro de materiais orgânicos.

Devido à fraca sobreposição das funções de onda dos portadores de carga (para uma dada orbital) de dois locais vizinhos (da mesma molécula ou não), a movimentação dos portadores de carga de um local para o outro é realizada através de saltos físicos (*hopping*) entre estados localizados.

Do ponto de vista químico, este tipo de transporte corresponde a uma reacção *redox*. Uma reacção *redox* é uma reacção onde se dá a transferência de electrões de uma espécie para outra (neste caso, entre locais de salto), em que uma é oxidada (reductor – recebe electrões) e a outra reduzida (oxidante – cede electrões).

O transporte por *hopping* é um processo complexo, envolvendo o efeito de túnel quântico de um local para outro, a sobreposição entre as respectivas funções de onda e uma ativação energética (térmica).

A energia de ativação é composta por contribuições inter e intra moleculares (devido à desigualdade física dos locais de partida e chegada do salto criada pela desordem molecular local). A desordem é também ela promovida pela variação da conformação molecular devido à adição e remoção de electrões dos locais de partida e chegada devido ao próprio *hopping*.

Como o *hopping* é realizado entre estados energéticos semelhantes, a mobilidade dos portadores depende da abundância espacial dos estados em que o mesmo se encontra. Por esta razão, os portadores de carga podem encontrar regiões em que o *hopping* seja realizado mais rápida ou lentamente. Sendo um processo complexo, o transporte de carga por *hopping* diminui drasticamente a mobilidade de portadores. No entanto, a diminuição da temperatura e a presença de um campo eléctrico auxiliam o processo, ajudando na melhoria desta grandeza [7, 9].

4. Arquitetura de dispositivos

Com vista à optimização das células solares orgânicas, várias arquiteturas foram desenvolvidas e estudadas de forma a otimizar factores como a eficiência, factor de forma ou mecanismos de geração, separação e transporte de carga, entre outros.

Os primeiros dispositivos construídos consistiam numa camada única de material orgânico fotossensível colocado entre dois eléctrodos condutores. Este tipo de arquitetura revelou-se energeticamente pouco eficiente abrindo portas a arquiteturas de dispositivos de camada dupla.

Os dispositivos de camada dupla são construídos através da junção de duas camadas de diferentes materiais orgânicos colocados entre eléctrodos. Destas camadas, uma comporta-se como dadora de electrões enquanto a outra como aceitadora. Esta arquitetura revelou melhorias em relação a dispositivos de camada simples devido ao aumento da geração de carga junto da interface entre as duas camadas orgânicas. Este aumento repousa sobre as diferenças dos níveis energéticos dos dois materiais que promovem a aparição de campos eléctricos locais fortes aumentando a eficiência da separação de carga (excitação) junto da interface.

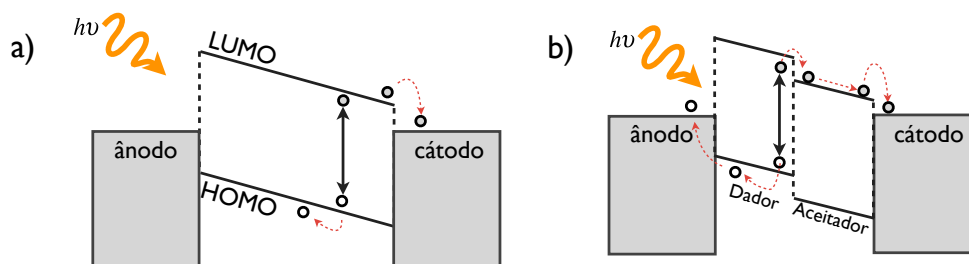


Figura 8 – Diagrama de bandas de energia das arquiteturas de: a) camada simples; b) camada dupla.

Com vista à optimização das células de dupla camada, o mesmo conceito (uso de um material dador e um aceitador) foi utilizado na criação da arquitetura *bulk heterojunction*.

4.1. Dispositivos *bulk heterojunction*

Nascida da necessidade de melhorar as células solares de dupla camada, a arquitetura *bulk heterojunction* (Figura 9) baseia-se na junção de dois materiais com carácter dador/aceitador de forma a aumentar os campos eléctricos locais junto das junções. No entanto, à diferença da arquitetura de camada dupla, os materiais são misturados entre si de forma a criar uma camada única e uma maior área de interface entre materiais.

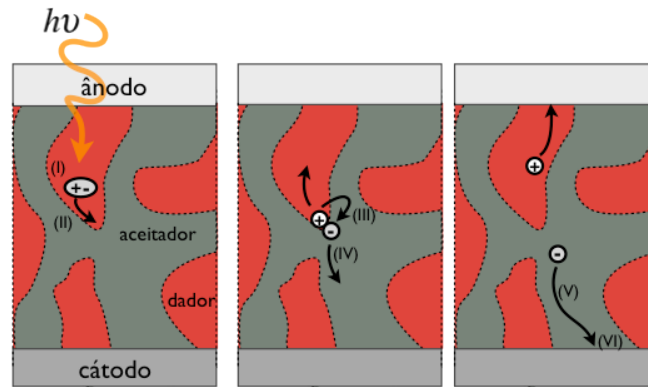


Figura 9 –Diagrama dos passos envolvidos durante a fotogeração de carga dentro da camada ativa de células solares orgânicas baseadas na arquitetura *bulk heterojunction*. Os processos (i) a (vi) correspondem aos discutidos na secção 3.5 Interfaces (adaptado de [7]).

Nas arquiteturas previamente apresentadas (simples e dupla), dado o reduzido comprimento de difusão dos excitões dentro dos materiais, a taxa de recombinação torna-se elevada, diminuindo a eficiência final do dispositivo. No entanto, devido à mistura dos dois materiais na arquitetura *bulk heterojunction* e o respectivo aumento das áreas de contacto entre os dois (interface), a distância mínima necessária para um excitão chegar à junção diminui possibilitando um aumento da geração de carga e diminuição da recombinação. Por isto, o resultado final apresenta uma maior eficiência.

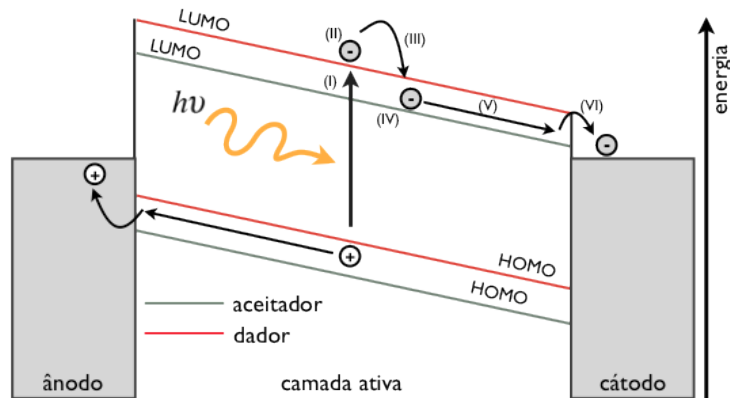


Figura 10 – Diagrama de bandas de energia para células solares orgânicas baseadas na arquitetura *bulk heterojunction*. Os processos (i) a (vi) correspondem aos discutidos na secção 3.5 Interfaces (adaptado de [7]).

5. Técnicas laboratoriais

A construção de células solares recorre a diversas técnicas laboratoriais na criação das diferentes camadas das células fotovoltaicas orgânicas. Como os filmes finos de materiais orgânicos são depositados a partir de soluções, torna-se necessário recorrer a técnicas húmidas. A técnica de *spin coating* é empregue para depositar filmes de PEDOT:PSS (injector de lacunas) e MEH-PPV:PCBM (camada ativa). O cátodo (eléctrodo metálico negativo de alumínio) é depositado por evaporação térmica. Esta construção parte de um substrato de vidro adquirido comercialmente com ITO previamente depositado.

5.1. Spin coating

O *spin coating* consiste na deposição de uma pequena quantidade de material disperso homogeneamente em solução num substrato que depois é colocado a girar a alta velocidade. A força centrífuga irá forçar o material a espalhar-se de uma forma relativamente uniforme pelo substrato.

A espessura final do filme e outras características (conformação, rugosidade, etc.) dependem das propriedades do material depositado, como por exemplo, da sua viscosidade e tensão superficial, dos parâmetros usados para o processo de deposição, nomeadamente a velocidade de rotação, rampa de aceleração e tempo de rotação bem como a forma como o solvente é evaporado caso o material seja uma suspensão [10].

Embora seja uma técnica relativamente simples, o *spin coating* requer uma utilização extremamente cuidadosa de forma obter os melhores resultados possíveis, uma vez que dois filmes criados da mesma forma e com os mesmos materiais, à partida iguais, podem revelar resultados diferentes e mesmo contraditórios.

5.2. Deposição Térmica

A evaporação térmica é uma técnica de deposição de camadas finas em câmara de alto vácuo. A evaporação é realizada em alto vácuo de forma a diminuir os contaminantes presentes na atmosfera, como o oxigénio e vapor de água, que degradam os materiais orgânicos e impedem que o alumínio siga um caminho direto até ao alvo.

No interior de câmara de vácuo, é colocado o material a evaporar/depositar dentro de um cadinho preparado para o efeito. Posteriormente, o cadinho é aquecido através do efeito de Joule devido à passagem de uma corrente eléctrica elevada que possibilita a evaporação do material. O material é evaporado e depositado no alvo.

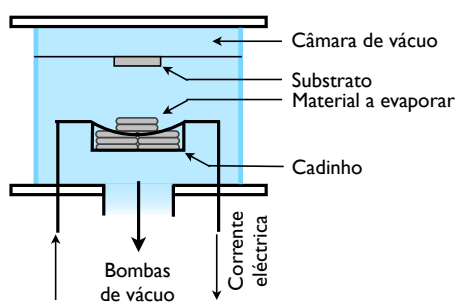


Figura 11 – Esquema da câmara de evaporação térmica utilizada.

6. Caracterização de dispositivos fotovoltaicos

6.1. Condições padrão

As condições físicas à superfície da Terra não são constantes ao longo do tempo. Uma das razões pelas quais isto acontece recai sobre a posição da Terra em relação ao sol. Consoante a posição da Terra, a radiação solar percorre diferentes distâncias dentro da atmosfera até à superfície, variando a taxa de absorção da mesma. Isto resulta numa intensidade radiativa e espectro solar variáveis à superfície da Terra. A absorção atmosférica deve-se aos constituintes presentes na atmosfera, tais como o vapor de água, dióxido de carbono, nitrogénio, oxigénio entre outros. Por outro lado, as condições físicas variam também com a localização geográfica e com a meteorologia criando uma multitude de condições sob as quais se podem caracterizar células solares.

Para possibilitar a comparação entre diferentes células fotovoltaicas e estudos das mesmas, foi criado um conjunto de condições padrão, conhecidas como A.M. (*Air Mass*) 1.5 Global[11]. Segundo estas condições, a caracterização deve ser realizada em dia de céu limpo, a 25°C e com um espectro solar específico com 1000 W/m² de intensidade quando medida perpendicularmente à radiação. O coeficiente de massa de ar (A.M.) que define estas condições atmosféricas, é definido como:

$$AM = \frac{SO}{ZO} \quad \text{Eq. 1}$$

onde *SO* corresponde à distancia percorrida pela radiação solar na atmosfera quando o sol se encontra no zénite e *ZO* a distância efetiva percorrida pela radiação na atmosfera em função da inclinação do sol em relação ao zénite. Desta forma, A.M. 0 representa o espectro solar fora da atmosfera terrestre, A.M. 1.0 o espectro da radiação segundo uma incidência normal à superfície e A.M. 1.5 o espectro correspondente a uma inclinação de 48.19° em relação ao zénite.

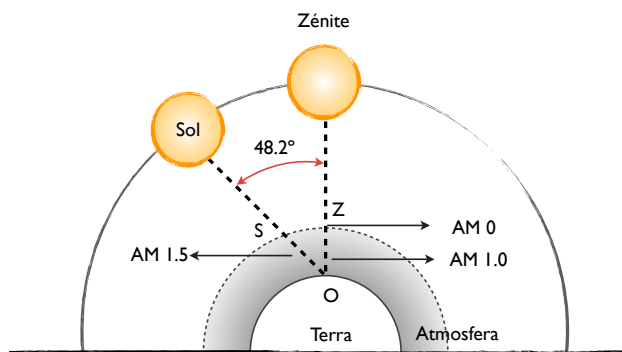


Figure 12 – Esquema ilustrativo dos diferentes coeficientes de massa de ar em relação à sua posição e posição do sol (adaptado de [12]);

As condições A.M. 1.5 Global foram reproduzidas em laboratório através de um simulador solar (Newport Oriel Instruments 67005) que reproduz tanto a intensidade adequada como o respectivo espectro solar à superfície da Terra devido a uma calibração prévia.

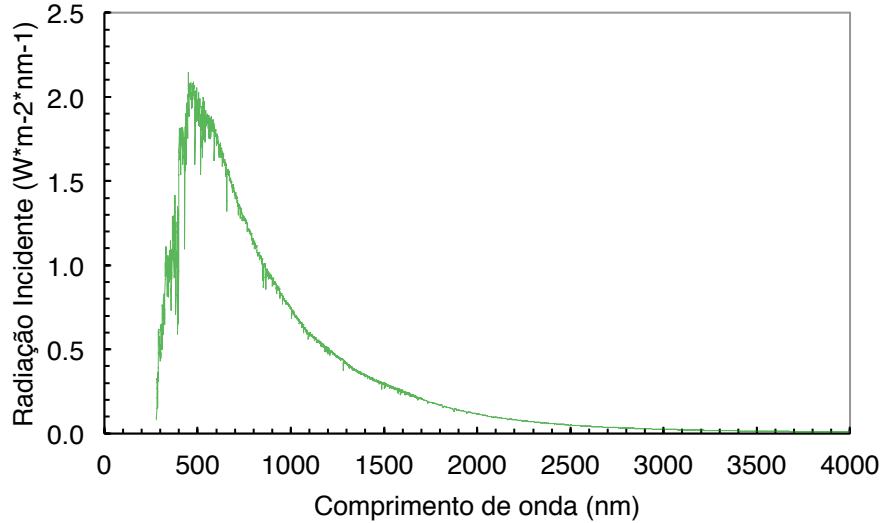


Figura 13 – Espectro definido pelas condições A.M. 1.5 (Gerado a partir de [11])

6.2. Curvas e parâmetros de caracterização

A caracterização eléctrica de uma célula solar é realizada através de medições de corrente I em função da tensão aplicada V , dando origem à curva de caracterização eléctrica $I - V$ (Figura 14-a). Esta caracterização é realizada com a célula iluminada sob condições A.M. 1.5 Global (curva *light*) e às escuras (curva *dark*).

Uma vez que a área ativa a da célula é conhecida, é possível discutir o comportamento de uma célula utilizando tanto a corrente como a densidade de corrente J indiscriminadamente, uma vez que estas possuem uma relação entre si dada por:

$$I = J \cdot a \quad \text{Eq. 2}$$

A escolha entre estas duas grandezas é feita de forma a promover a clareza do assunto discutido. A relação entre a tensão e a corrente I é estabelecida através de uma resistência de carga aplicada R_L .

$$V = R_L \cdot I(I, V) \quad \text{Eq. 3}$$

Da curva $I - V$ é possível extrair informações sobre a célula, nomeadamente, a corrente em curto-circuito (I_{SC}), tensão em circuito aberto (V_{OC}), potência máxima ($P_{max} = V_{max} \times I_{max}$), factor de forma (FF) e a eficiência de conversão da luz em corrente eléctrica (η). Embora a curva de

caracterização possa ser feita a um intervalo de tensões mais alargado, a célula solar apenas gera energia no quarto quadrante ou seja, quando a tensão se encontra entre 0 volts e V_{oc} .

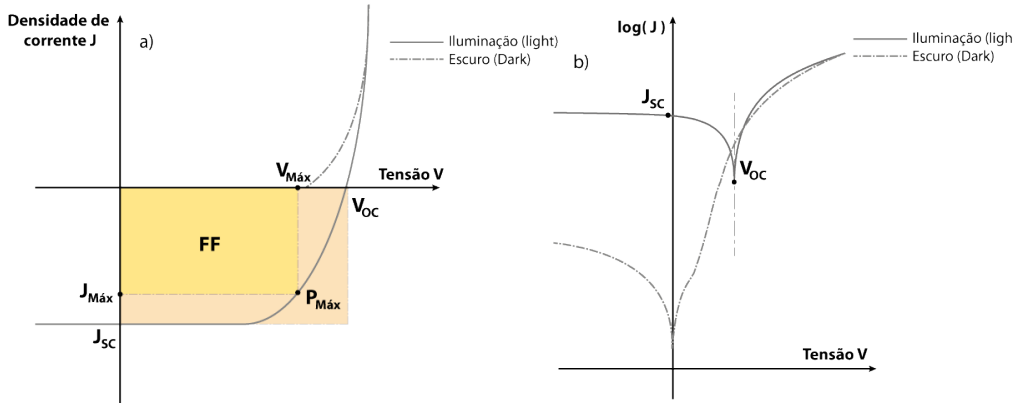


Figura 14 – Curva típica $J - V$ do comportamento eléctrico de uma célula solar: a) curva linear; b) curva semi-logarítmica (V continua linear).

De forma a obter I_{sc} , a corrente é medida quando a célula se encontra com os terminais em curto-circuito, isto é, quando a tensão entre os mesmos é nula. Este corresponde ao ponto de máxima extração de corrente. Já V_{oc} é medida quando os terminais da célula se encontram isolados, isto é, quando não flui corrente entre estes, pelo que não ocorre extração de carga nesta situação. Apenas se justifica a obtenção destes parâmetros (I_{sc} e V_{oc}) quando a célula se encontra iluminada, já que para o caso em que esta se encontra às escuras, estes valores são nulos (teoricamente) dado não existir geração de carga.

Uma forma de avaliar a qualidade de um dispositivo é através do seu factor de forma. Esta característica representa o rácio entre a potência máxima e o limite teórico de potência ($I_{sc} \times V_{oc}$) que o dispositivo é capaz de produzir. Pode ser calculado através de:

$$FF = \frac{P_{Máx}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{I_{Máx} \times V_{Máx}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Eq. 4}$$

Outra característica de interesse relativamente ao comportamento eléctrico é a eficiência (η) ou seja, a taxa de conversão entre energia solar e energia eléctrica. Este parâmetro é calculado através do rácio entre potência máxima gerada pela célula ($P_{Máx}$) e a potência fornecida à célula pela iluminação externa (P_{in}), Eq. 5.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad \text{Eq. 5}$$

As células solares possuem diferentes regimes de funcionamento consoante a sua tensão e se iluminadas ou não. De forma a melhor perceber estes regimes, é possível estabelecer uma analogia com a configuração MIM. A polarização negativa do dispositivo provoca uma limitação da injeção de carga no dispositivo, devido às elevadas barreiras energéticas dos materiais constituintes das células. Por esta razão, a corrente toma valores próximos de zero. No entanto, polarizando o dispositivo positivamente, as lacunas provenientes do eléctrodo com maior função de trabalho (ITO) e os electrões provenientes do eléctrodo com menor função de trabalho (alumínio) conseguem ser injetadas no dispositivo. De forma a ocorrer transporte de carga, a diferença de potencial interna do

dispositivo (V_{bi}) tem de ser vencida. Esta condição ocorre quando se dá o alinhamento dos níveis de Fermi de ambos os eléctrodos. Aumentando a polarização positiva, após o vencimento de V_{bi} , o campo eléctrico interno presente no material favorece o transporte de carga permitindo um aumento exponencial da corrente. Neste regime, o dispositivo comporta-se como um díodo.

6.3. Circuito equivalente

Os comportamentos de células fotovoltaicas (quer orgânicas, quer inorgânicas) podem ser modelados através de um circuito eléctrico equivalente constituído por uma fonte de corrente, um díodo, e duas resistências, uma em série e outra em paralelo, Figura 15-a. Para além deste modelo, é possível encontrar na literatura, um modelo de dois díodos[13] útil para modelar células que apresentem *s-shape*, três díodos[13] ou modelos alternativos [14]. Embora estes modelos fossem originalmente desenvolvidos para células inorgânicas e embora exista uma falta de modelos para células orgânicas, estes não deixam de fornecer uma bom ajuste ao comportamento eléctrico de células solares orgânicas.

Relativamente ao circuito eléctrico do modelo de um díodo, as suas resistências aproximam-se do valor das resistências retiradas do comportamento eléctrico da célula, a rectificação do díodo representa o comportamento rectificador das células e a fonte de corrente gera corrente equivalente à fotocorrente gerada pela célula. Juntos estes elementos permitem simular e estudar o comportamento das células solares orgânicas e inorgânicas.

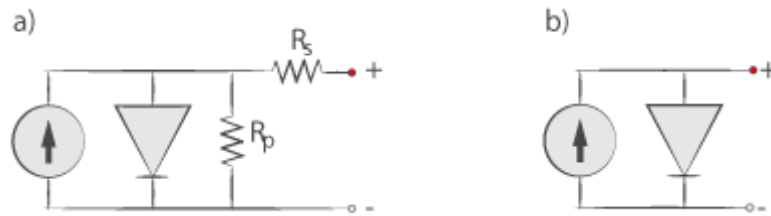


Figura 15 – Circuito eléctrico equivalente de uma célula fotovoltaica: a) não ideal (usado para ajuste do comportamento eléctrico das células solares), b) ideal.

O circuito eléctrico acima representa um bom ajuste ao comportamento das células solares e a sua relação entre tensão V e corrente I pode ser extraída sendo matematicamente expressa por:

$$I = I_s \left(\exp \left(\frac{V - R_s \cdot I}{K_B \cdot T \cdot n} \right) - 1 \right) - I_{ph} + \frac{V - R_s \cdot I}{R_p} \quad \text{Eq. 6}$$

onde I_s representa a corrente de saturação do díodo, R_s a resistência em série, K_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, n o factor de idealidade do díodo, I_{ph} a fotocorrente e R_p a resistência em paralelo.

Idealmente, a resistência em série R_s tende para valores próximos de 0 enquanto a resistência em paralelo R_p tende para infinito (estas resistências representam as perdas internas). Nestas condições, isto é, em condições ideais, o circuito equivalente seria composto apenas por uma fonte de corrente e um díodo como mostra a Figura 15-b. Nessas condições e sem iluminação (geração de corrente nula), as células comportam-se electricamente como simples díodos.

7. Modularidade

Um dos problemas atuais no desenvolvimento de células solares orgânicas reside no aumento da sua área ativa. Com o aumento da área, ocorre uma diminuição do rendimento da células devido ao aumento de R_s e à diminuição de R_p . Assim, uma forma de cobrir largas áreas é ligar células pequenas em conjunto numerosos, tomando partido de ligações eléctricas em paralelo e série para dimensionar todo um sistema.

Com o intuito de criar módulos de células, isto é, conjuntos de células ligadas entre si, o comportamento eléctrico das células foi estudado a nível individual e em grupo de forma a estes serem relacionados e criar pontes entre teoria e resultados laboratoriais.

Em cada substrato foram criadas 4 células posteriormente caracterizadas individualmente e em grupo: ligadas em série (Figura 16-a), em paralelo (Figura 16-b), e em módulos com 2 ramos de 2 células em paralelo (Figura 16-c). Estes esquemas eléctricos foram realizados com 2, 3 e 4 células para as ligações em série e paralelo e 4 para os módulos uma vez que não existia outra possibilidade para este último.

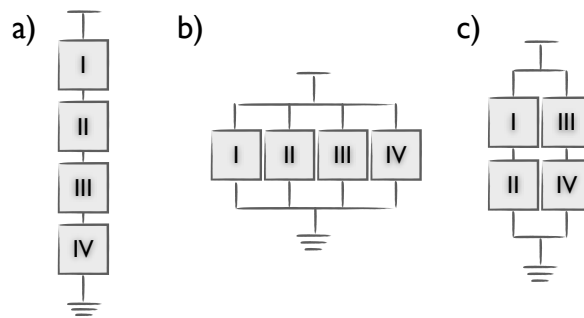


Figura 16 – Esquema das montagens utilizadas para caracterizar células em grupo: a) série; b) paralelo; c) módulo 2x2.

7.1. Relações matemáticas

De forma a relacionar os dados e encontrar relações entre os diferentes comportamentos eléctricos (individual e em grupo), foram usadas as leis de Kirchhoff: Lei dos nós e Lei das malhas.

A primeira Lei de Kirchhoff ou Lei dos nós demonstra que a soma das correntes eléctricas que entram no mesmo nó de um circuito eléctrico tem de ser nula, o que pode ser escrito matematicamente da seguinte forma:

$$\sum_n i_n = 0 \quad \text{Eq. 7}$$

onde i corresponde à corrente de um ramo e n ao número do ramo em questão de onde provem a corrente eléctrica. Ao colocar 4 células em paralelo (Figura 16-b), a tensão em cada célula é igual (teoricamente) pelo que segundo a primeira Lei de Kirchhoff (Eq. 7), a corrente total produzida deverá corresponder à soma da corrente produzida por cada célula, isto é:

$$i_{total} = i_I + i_{II} + i_{III} + i_{IV} \quad \text{Eq. 8}$$

Nesta configuração, do ponto de vista do comportamento individual de cada célula, a tensão mantém-se em relação à célula individual mas dá-se um ganho de corrente (Eq. 8).

Por outro lado, a segunda Lei de Kirchhoff ou Lei das malhas estabelece que a soma das tensões ao longo de uma malha eléctrica fechada tem de ser nula:

$$\sum_n v_n = 0 \quad \text{Eq. 9}$$

onde v corresponde a um aumento ou diminuição de tensão n ao número do componente eléctrico responsável pelo aumento/diminuição. Colocando 4 células em série (Figura 16-a), a corrente que flui no ramo único é igual para todas as células pelo que segundo a segunda Lei de Kirchhoff, a tensão total é dada pela soma das tensões de cada célula:

$$v_{total} = v_I + v_{II} + v_{III} + v_{IV} \quad \text{Eq. 10}$$

Neste caso, as células encontram-se todas à mesma corrente pelo que o ganho é de tensão.

De forma a aproveitar os diferentes ganhos dos esquemas anteriores (corrente/tensão), foram estudados pequenos módulos compostos por um misto de ligações em série e paralelo, 2 ramos com 2 células em série por ramo (Figura 16-c). Atendendo às Leis de Kirchhoff, o comportamento apresentado por este módulo segue as expressões:

$$v_{total} = v_I + v_{II} = v_{III} + v_{IV} \quad \text{Eq. 11}$$

$$i_{total} = i_{Ramo_1} + i_{Ramo_2} \quad \text{Eq. 12}$$

Este pequeno módulo usufrui das vantagens de ambas as ligações, um aumento da corrente devido as ramos colocados em paralelo e um aumento da tensão devido ao número de células em série. Este é o caso usado na realidade sob a forma de matrizes de células no dimensionamento de sistemas de maiores dimensões para extração energética.

7.2. Matriz de células

O estudo de células ligadas em conjunto é apenas um passo para a etapa seguinte: matrizes de células. Uma matriz é um conjunto de células ligadas em paralelo e série com m ramos em que cada ramo tem n células (matriz de $m \times n$). O esquema da Figura 16-c representa uma matriz de células de tamanho 2×2 . Partindo do pressuposto que numa matriz todas as células são iguais, o seu comportamento eléctrico é dado por:

$$v_{total} = n \times v \quad \text{Eq. 13}$$

$$i_{total} = m \times i \quad \text{Eq. 14}$$

em que v corresponde à tensão à qual cada célula individual está sujeita e i a corrente em cada ramo. Através destas equações torna-se possível dimensionar sistemas de forma a obter correntes e tensões desejados.

8. Grelhas metálicas

A criação de novos dispositivos percorre várias etapas desde a investigação laboratorial até à aplicação ao mundo real. Ao longo deste processo, a importância relativa dos parâmetros e características associadas aos dispositivos vai variando. Laboratorialmente, importam os fatores ligados aos parâmetros físicos da própria célula: eficiência, factor de forma, degradação, tempo de vida, etc. No entanto, para a industrialização e consequente aplicação dos dispositivos ao mundo real, outro factor ganham especial importância: o custo de produção.

Para possibilitar a passagem do laboratório para a produção fabril, é necessária a diminuição do custo de fabrico das células solares orgânicas. Sendo o ITO o componente mais dispendioso numa célula solar orgânicas, é de interesse que este seja removido ou substituído por algo economicamente mais viável. Sendo assim, uma solução passa pela substituição do ITO por uma grelha metálica com espaços intermédios preenchidos com PEDOT:PSS.

Antes de realizar testes práticos, é possível recorrer a modelos computacionais para realizar simulações de grelhas metálicas candidatas à substituição do ITO. Estas simulações visam também a optimização das grelhas para obtenção de baixos valores de resistência e área superficial metálica.

8.1. Resistência superficial

A resistência de um material entre eléctrodos é calculada através da expressão dada por:

$$R = \rho \frac{l}{w \cdot h} \quad \text{Eq. 15}$$

onde ρ corresponde à resistividade do material, h à sua espessura, w à largura e l ao comprimento. No entanto, se a espessura puder ser considerada constante (como é o caso do ITO), a equação anterior pode ser expressa às custas da relação $R_s = \rho/h$ de forma a obter uma expressão mais útil no estudo da resistência do ITO.

$$R = R_s \frac{l}{w} \quad \text{Eq. 16}$$

Na Eq. 16, R_s representa a resistividade superficial (constante para cada material), cujas unidades são Ω (ohms) ou $\Omega/sq.$ (ohms por “quadro”). Na prática, a resistência superficial pode ser medida através do método do Van der Pauw.

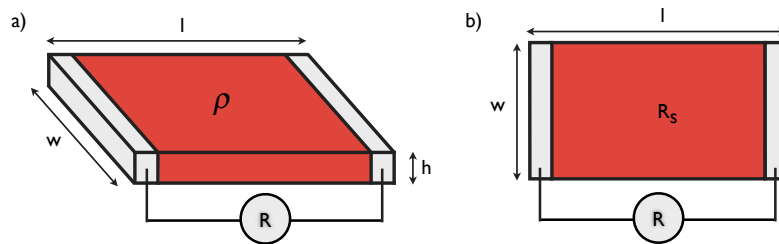


Figura 17 – Esquemas de comparação entre (a) resistência volumétrica e (b) resistência superficial. O

esquema (b) é visto de cima dado que a espessura pode ser ignorada através do uso da resistividade superficial. A cor cinzenta representa os eléctrodos e a vermelha o material.

O conceito de resistência superficial é contra-intuitivo: é possível aumentar a área e logo a quantidade de material uma vez que estes são proporcionais, mantendo a resistência constante. Devido ao valor constante de R_s para cada material, o cálculo da resistência total é proporcional ao rácio entre a largura e comprimento da amostra.

O rácio entre comprimento e largura indica-nos a semelhança da área de material a um quadrado. Quanto mais este rácio se aproxima de 1, mais a área de material é quadrada e a sua resistência tende para R_s . No entanto, para valores diferentes de 1, mais a área se torna rectangular pelo que o valor da resistência do material se afasta de R_s , para valores superiores ou inferiores consoante o caso. De forma a entender melhor este conceito, consideremos os casos apresentados na figura seguinte:

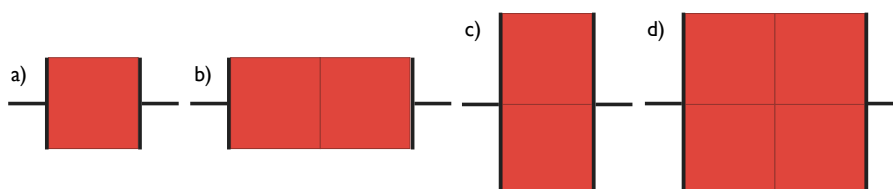


Figura 18 – Esquema para comparação de resistência superficial em diferentes tamanhos do mesmo material entre eléctrodos: a) célula unitária de material; b) duas células unitárias alinhadas entre eléctrodos; c) duas células lada a lado; d) quatro células unitárias em contacto.

Os diferentes esquemas da Figura 18 funcionam do mesmo modo comparativamente ao seu análogo em circuito eléctrico. Relativamente a cada um dos esquemas da figura acima:

- Com o comprimento igual à largura, o rácio é igual a 1 pelo que a resistência do material é $R = R_s$. Do ponto de vista de um circuito eléctrico, isto pode ser visto como uma resistência de valor $R_s \Omega$.
- Com o comprimento igual ao dobro da largura, o rácio é igual a 2 pelo que a resistência do material é $R = 2R_s$. Isto corresponde a um circuito eléctrico composto por duas resistências de $R_s \Omega$ em série. Este circuito tem uma resistência total de $R_T = 2R_s$.
- Com o comprimento igual a metade da largura, o rácio é igual a $1/2$ pelo que a resistência do material é $R = (1/2)R_s$. Um circuito eléctrico equivalente seria composto por duas resistências de $R_s \Omega$ em paralelo. Este circuito tem uma resistência total de $R_T = (1/2)R_s$.
- Com o comprimento igual à largura, o rácio é igual a 1 pelo que a resistência do material é $R = R_s$. No entanto, do ponto de vista do circuito eléctrico, como o exemplo apenas emprega um material, este caso pode ser visto como dois ramos paralelos de duas resistências em série ou dois conjuntos em série de duas células em paralelo. Tendo cada célula $R_s \Omega$, para qualquer um dos casos, $R_T = R_s \Omega$ o que coincide com o caso (a).

A resistência é afectada não pela quantidade de material mas sim pelo rácio das suas dimensões laterais, tornando possível o caso (a) possuir a mesma resistência que o caso (d). Isto aplica-se para áreas maiores: uma área de 10x10cm terá a mesma resistência de uma com 100x100cm.

Este conceito é útil apenas quando considerado um material deixando de ser válido no caso de grelhas metálicas com PEDOT:PSS. No entanto, é possível utilizar o circuito análogo falado anteriormente para criar simulações de grelhas.

8.2. Modelo computacional

Com o intuito de substituir o ITO por uma grelha metálica, a abordagem mais simples consiste na utilização de um modelo que relacione a resistência de um material com o seu análogo em circuito eléctrico.

Para tal, a grelha metálica usada sobre a área total da célula solar orgânica é dividida em áreas menores de forma que estas sejam compostas apenas por um material (metal ou PEDOT:PSS). Esta divisão da grelha permite o estabelecimento de uma relação entre essas áreas menores e o seu circuito eléctrico equivalente, como mostra a seguinte figura:

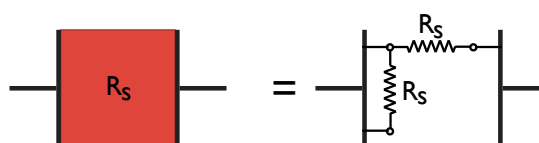


Figura 19 – Relação entre uma área quadrada de material e o seu circuito eléctrico equivalente.

Através desta relação é possível criar redes de tamanhos variáveis, compostas por metal e PEDOT:PSS e analisar a sua respectiva resistência total.

Embora o uso de redes metálicas represente uma diminuição do custo, esta mudança implica também uma diminuição da potência incidente, já que a camada ativa coberta por alumínio deixará de receber radiação uma vez que ficará à “sombra”. Desta forma é necessário aceitar perdas de eficiência para obter uma diminuição dos custos de produção de células solares orgânicas.

Para realizar simulações, é definido um valor máximo de área recoberta por metal (em percentagem) de forma a não simular grelhas não aceitáveis/viáveis para aplicação prática.

8.3. Simulação de grelhas

A simulação de grelhas é útil para perceber o seu funcionamento e proceder à sua optimização. Os parâmetros da grelha a optimizar vão desde o seu tipo (rectangular, losango, *honeycomb*, etc.) até às espessuras das linhas de metal ou tamanho das áreas de PEDOT:PSS.

As grelhas são padrões regulares de uma unidade mais simples (semente que não pode ser reduzida para além do seu próprio tamanho, uma vez que esta é escolhida de forma a fornecer um conjunto de características às grelhas. A sua diminuição provoca uma perda destas características.

A repetição espacial da semente permite a obtenção de grelhas com quaisquer dimensões, mantendo as características originais da semente. A repetição não é feita directamente a partir da semente mas sim do seu análogo em circuito eléctrico. A figura seguinte exemplifica este processo:

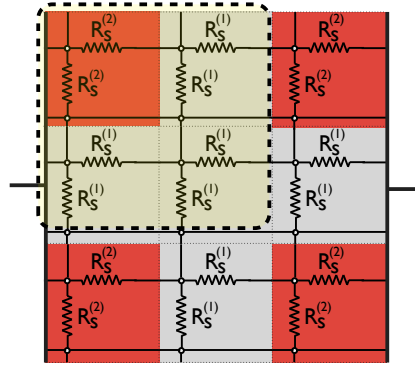


Figura 20 – Esquema de rede metálica básica (apta para simulação) entre eléctrodos, composta por metal (cinzento) e PEDOT:PSS (vermelho). A área sombreada a amarelo representa a semente da grelha.

A simulação de grelhas metálicas é realizada em *Matlab*[15], através de um algoritmo projetado para o efeito. Este algoritmo resolve circuitos eléctricos compostos por resistências, de forma a calcular a sua resistência da grelha. A verificação dos resultados do algoritmo foi realizada através da comparação dos mesmos com resultados obtidos para as mesmas grelhas obtidos através do software *MuultiSim*[16]. Tendo-se concluído que o algoritmo funciona como esperado.

8.3.1. Grelha Rectangular

Das diversas possibilidades de grelhas, este trabalho abordou o caso da grelha rectangular e quadrada (caso particular). A grelha rectangular possui 4 graus de liberdade, sendo 2 relativos à espessuras de metal e dois à do PEDOT:PSS. A grelha quadrada perde dois graus de liberdade em relação à rectangular, possuindo apenas 1 relativo a espessura do metal e outro à do PEDOT:PSS.

A semente usada para gerar grelhas rectangulares é definida como mostra a figura seguinte:

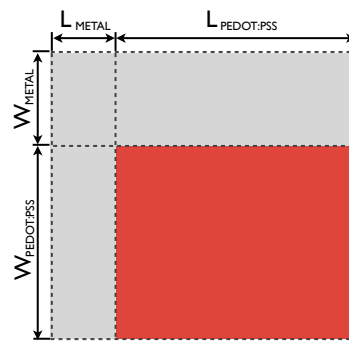


Figura 21 – Esquema da semente usada na geração de grelhas metálicas rectangulares onde W_{METAL} representa a espessura do metal no sentido horizontal e L_{METAL} na vertical, e, $W_{PEDOT:PSS}$ representa a espessura do PEDOT:PSS na horizontal e $L_{PEDOT:PSS}$ na vertical.

Para a criação de grelhas quadradas, a semente usada é a presente na Figura 21, embora para tal sejam impostas algumas restrições, isto é, $W_{metal} = L_{metal}$ e $W_{PEDOT:PSS} = L_{PEDOT:PSS}$.

9. Tratamento computacional dos dados experimentais

A partir dos dados experimentais são extraídas características físicas e parâmetros relativos ao comportamento eléctrico das células. Esta informação é extraída de duas formas distintas.

De forma directa, é possível extrair I_{SC} , V_{OC} , $P_{Máx}$, FF , η , R_S e R_P a partir da curva $I-V$. No entanto, de uma forma indirecta, através da realização de um ajuste teórico do comportamento do circuito eléctrico equivalente não-ideal à curva do dispositivo, torna-se possível extrair parâmetros físicos, nomeadamente, n , i_{ph} , i_0 , R_S e R_P . Este ajuste pode ser realizado manualmente, no entanto, com 5 parâmetros (graus de liberdade), este seria um trabalho penoso e demorado pelo que a utilização de métodos computacionais ajude neste processo.

O ajuste teórico é realizado primeiramente através de algoritmos genéticos de forma a obter um ajuste satisfatório e depois é melhorado através do método de minimização de Nelder-Mead[17].

É de notar que é possível extrair o valor das resistências das duas formas distintas discutidas anteriormente, isto é, directamente das curvas $I-V$ ou indirectamente através do ajuste teórico. Independentemente do método de extração, é esperado que os valores para R_S sejam semelhantes e no melhor dos casos (bom ajuste da curva) que sejam iguais. O mesmo se passa para R_P .

9.1. Algoritmos genéticos

Os algoritmos genéticos são algoritmos computacionais capazes de simular a evolução natural de uma população por reprodução e a seleção pela “Lei do mais forte”. Abrangendo uma multitude de aplicações (ex: optimização de horários, projecção de antenas para emissão e recepção de sinais, desenvolvimento de relógios eficientes desde raiz, desenvolvimento de métodos de movimento para figuras computacionais, etc.), estes algoritmos são aplicados no presente trabalho na procura de soluções que minimizem o erro do ajuste da curva teórica aos dados experimentais.

O diagrama seguinte exemplifica genericamente o modo de funcionamento dos algoritmos genéticos desde a geração da população inicial até à finalização da pesquisa pelos melhores ajustes.

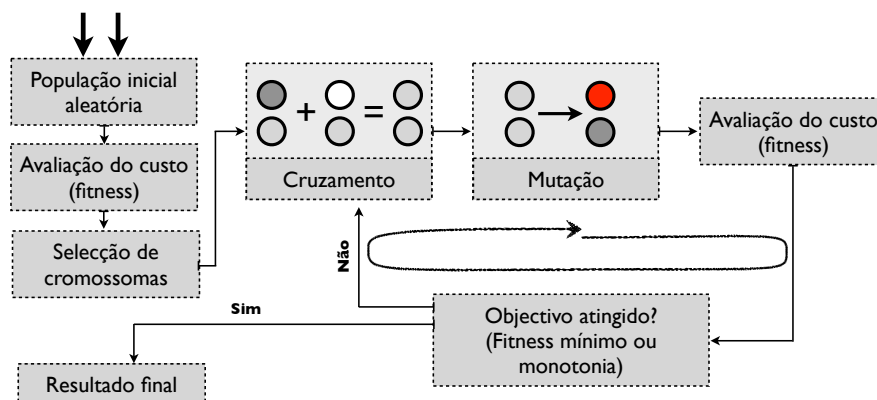


Figura 22 – Fluxograma genérico de um algoritmo genético

No presente trabalho, ao utilizar a Eq. 6 como equação para o ajuste do comportamento de fotovoltaicos orgânicos, os parâmetros do ajuste são: n , i_{ph} , i_0 , R_s e R_p . O cromossoma é a unidade mais básica dos algoritmos genéticos, em que cada cromossoma possui um possível ajuste, isto é, contem valores para os 5 parâmetros de ajuste. A população é um conjunto composto por um número finito de cromossomas. O tamanho da população é definido inicialmente nunca sendo alterado durante o ajuste dos dados.

O custo representa o erro do ajuste de cada cromossoma. No presente caso, esse erro é obtido à custa do método dos mínimos desvios quadráticos (Eq. 17).

$$erro = \sum_i^n (experimental_i - teórico_i)^2 \quad \text{Eq. 17}$$

Com o conhecimento do erro de cada cromossoma, estes são ordenados por ordem crescente relativamente ao seu erro e uma percentagem da população (os cromossomas com maior custo/erro) é descartada. Este processo de seleção pela “Lei do mais forte” resulta numa população inferior à inicial mas com cromossomas melhores, isto é, melhores ajustes.

De forma a repor o tamanho da população inicial, é usada reprodução. Esta, consiste na seleção aleatória de dois cromossomas (da população resultante da seleção) e adição dos seus parâmetros entre si, com um peso relativo definido aleatoriamente ou não. Este processo dá origem a um novo cromossoma que é integrado na população. A repetição deste processo permite que o tamanho inicial da população seja restabelecido.

Por si só, estes processos não são suficientes para criar um algoritmo capaz de encontrar ajustes de curvas satisfatórios devido a falhas existentes. Geralmente, os algoritmos genéticos convergem rapidamente para um mínimo local do custo e ficam “presos” no mesmo. Ao ficarem presos, toda a população converge para este mínimo local, deixando de existir geração de novos cromossomas. Sem geração de novos possíveis ajustes, os algoritmos genéticos não encontram o mínimo de custo global e por consequente um ajuste satisfatório. Assim, é usado um novo processo para evitar que isto aconteça, a mutação. Neste processo são seleccionados parâmetros aleatórios de cromossomas aleatórios e são substituídos por novos valores também aleatórios.

Todos estes processos são repetidos em cada ciclo para uma dada curva de comportamento, permitindo ocorrer repetidamente a geração de novos ajustes, a avaliação do custo dos mesmos, descarte dos piores ajustes e mutação dos restantes. Isto repete-se enquanto o algoritmo não atingir os objectivos pretendidos: erro inferior a determinado limite ou falha na geração de melhores cromossomas (monotonia da população).

Os algoritmos genéticos tendem rapidamente para possíveis mínimos de custo e são extremamente úteis neste tipo de aplicação. No entanto, estes tendem a rodar em torno desses mínimos sem realmente atingir o valor realmente óptimo. Por essa razão, após a obtenção de um bom ajuste com os algoritmos genéticos, é usado o método de minimização de Nelder-Mead para fazer uma última optimização do ajuste aos dados.

No final, de todos os cromossomas da população, aquele com o menor erro é escolhido para ser o ajuste da curva de comportamento eléctrica da célula solar fotovoltaica.

10. Trabalho laboratorial

No presente trabalho, os substratos utilizados na construção de células (4x3 *cm*), adquiridos através da empresa *Delta Technologies* com tamanho de 15x15 *cm*, são cortados de forma a obter o tamanho pretendido. Cada substrato de 4x3 *cm* permite a construção de 4 células solares orgânicas de área ativa igual a 25 *mm*² (5x5 *mm*).

Como os substratos possuem ITO previamente depositado, apenas é realizado um *patterning* de forma a obter as pistas condutoras. Segue-se depois a limpeza dos substratos, a deposição de camadas, a evaporação do cátodos metálico e finalmente a caracterização dos dispositivos.

10.1.Preparação de limpeza de substratos

A criação das pistas condutoras transparentes é realizada através do *patterning* do ITO. O *patterning* é um processo que recorre ao uso de máscaras na remoção de parte materiais não desejadas. Para tal, as pistas pretendidas são devidamente protegidas (máscara) e o ITO em excesso presente no substrato é removido através de uma reação química entre o óxido de zinco e ácido clorídrico.

De forma a remover possíveis resíduos macroscópicos resultantes do *patterning*, é realizada uma limpeza alternada com água e isopropanol. Os substratos seguem então uma sequência de limpeza típica da microelectrónica de forma a remover resíduos microscópicos. Esta limpeza é composta pelas seguintes etapas:

1. Banho de ultra-sons em acetona durante 20 minutos para remoção de resíduos orgânicos;
2. Banho de ultra-sons em isopropanol durante 10 minutos para remoção de resíduos orgânicos;
3. Banho de ultra-sons em água destilada durante 15 minutos para remoção de restos e partículas que possam ainda estar agarradas aos substratos;
4. Secagem e armazenamento dos substratos.

Os banhos de ultra-sons são limpezas de cariz mecânico que recorrem a solventes específicos e a ultra-sons com frequências entre os 20 a 500 kHz de forma a remover partículas agarradas à superfície dos substratos.

10.2.Deposição das camadas

Após a limpeza dos substratos é realizada a deposição das diferentes camadas constituintes da célula solar, i.e., PEDOT:PSS, camada ativa (MEH-PPV e PCBM) e alumínio. Estas camadas são depositadas sequencialmente pela ordem observada na seguinte figura:

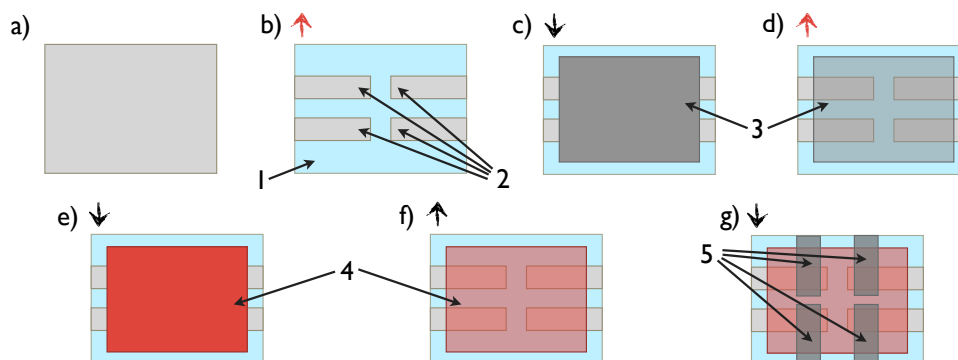


Figura 23 – Etapas de construção: a) Substrato inicial (vidro com ITO); b) Substrato após decapagem do ITO e limpeza; c) Deposição de PEDOT:PSS por *spin coating*; d) Evaporação do solvente do PEDOT:PSS (H_2O); e) Deposição da camada ativa por *spin coating*; f) Evaporação do solvente da camada ativa (Clorofórmio); g) Evaporação do alumínio. A identificação corresponde a: 1) Vidro; 2) Pistas de ITO; 3) Camada de PEDOT:PSS; 4) Camada ativa; 5) Pistas de alumínio.

O PEDOT:PSS é depositado através da técnica de *spin-coating* sendo posteriormente evaporado o respectivo solvente (H_2O) numa estufa a 100°C durante 10 minutos.

Após proceder ao arrefecimento dos substratos, a camada ativa (MEH-PPV e PCBM) é depositada através de *spin coating*. A razão de massa utilizada dos materiais envolvidos na camada ativa (MEH-PPV e PCBM) é de 1:4 respectivamente [18]. A evaporação do solvente da camada ativa (i.e., clorofórmio) é realizada em estufa a 55°C durante cerca de 1h. Esta temperatura, ligeiramente inferior ao ponto de ebulição do clorofórmio permite que a evaporação do mesmo seja feita de forma lenta, permitindo uma melhor conformação das cadeias poliméricas e maior grau de mistura entre o MEH-PPV e PCBM.

Para completar o dispositivo, são evaporadas pistas de alumínio através de evaporação térmica obtendo-se 4 células por substrato, cada uma com uma área de 25 mm^2 . A imagem seguinte apresenta a estrutura das camadas do dispositivo final, e o respectivo diagrama de energia esperado:

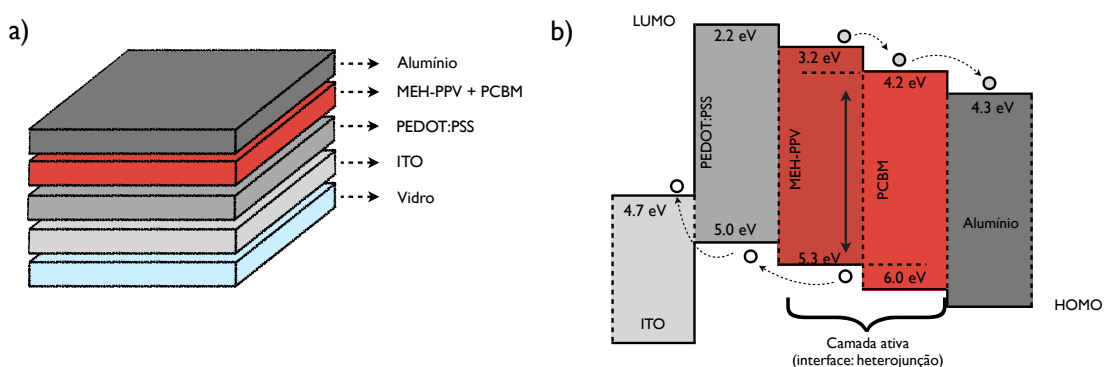


Figura 24 – a) Estrutura de uma célula solar orgânica produzida; b) Diagrama dos níveis de energia.

Através da utilização de um perfilómetro, a espessura das diferentes camadas do dispositivo foi determinada, sendo de $50 - 80\text{ nm}$ para o PEDOT:PSS e de $220 - 250\text{ nm}$ para o MEH-PPV:PCBM.

11. Resultados e Discussão

São apresentados os resultados laboratoriais e computacionais obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente, são apresentados os resultados relativos às células solares orgânicas, desde o seu comportamento individual ao de grupo acabando na variação de alguns parâmetros em função do número de células ligadas em conjuntos. No fim, são apresentadas as simulações computacionais de grelhas metálicas de substituição do ITO presente nas células solares orgânicas.

11.1. Células individuais

Embora o processo laboratorial de fabrico de células solares orgânicas através de *spin coating* esteja dominado relativamente ao MEH-PPV, na prática, nem sempre os resultados são homogêneos entre células construídas em diferentes substratos do mesmo material (vidro no caso do presente trabalho), embora tal fosse o esperado/desejado. Mesmo quando construídas sobre mesmo substrato, as células solares orgânicas apresentam discrepâncias significativas de comportamento $J - V$, características e parâmetros de ajuste.

Os gráficos da Figura 25 apresentam as curvas $J - V$ e respectivo ajuste de duas células. Estas, foram construídas sobre diferentes substratos do mesmo material, através do mesmo procedimento laboratorial, com os mesmos materiais e equipamentos e com a mesma área ativa (25 mm^2), pelo que seria de esperar que os seus comportamentos eléctricos fossem semelhantes já que teoricamente estas poderiam ser consideradas como células idênticas.

Embora a caracterização laboratorial de células individuais seja feita entre valores no intervalo de -2 a 2V, o ajuste realizado (pelos algoritmos genéticos e de Nelder-Mead) apenas é aplicado ao intervalo de -1 a 1V. É neste intervalo que o modelo (Eq. 6) para o ajuste das curvas $J - V$ é válido. Por outro lado, o segmento da curva $J - V$ situado no quarto quadrante é o mais relevante, dado que é neste que a célula se encontra em regime de produção energética.

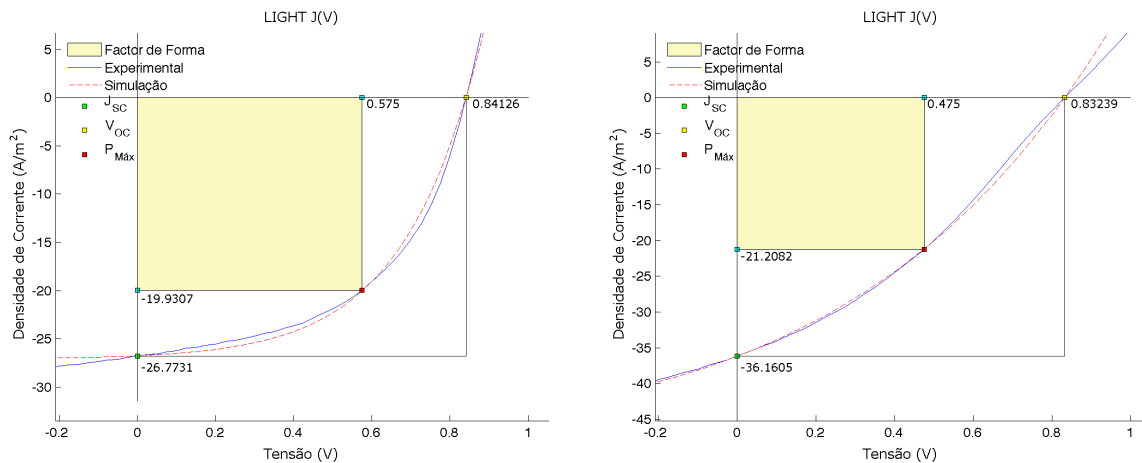


Figura 25 – Gráficos do comportamento $J - V$ de duas células construídas através do mesmo processo: Esquerda) mgs5-1; Direita) mgs2-1.

À primeira vista, os gráficos da Figura 25 revelam claras diferenças entre as formas das curvas, tendo a célula *mgs5-1* uma rectificação bastante melhor. Esta observação é apoiada pelo factor de idealidade n dos ajustes, sendo 7.4606 para *mgs5-1* (Tabela 1) e 23.137 para *mgs2-1* (Tabela 2).

A curva da célula *mgs2-1* apresenta uma ligeira *s-shape*, isto é, a curva $J - V$ toma a forma da letra “s”. Foram propostas várias explicações relativas a estas *s-shape*, desde a diminuição da taxa de transporte de carga através da interface[19], recombinações superficiais[20, 21] ou quedas de tensão devido a dipolos na interface[22] causando díodos duplos.

As Tabela 1 e Tabela 2 mostram as características extraídas das curvas de *mgs5-1* e *mgs2-1* e os respectivos parâmetros dos ajustes computacionais.

mgs5-1	Reais			Ajuste	
Light	FF (%)	50.882	Light	erro	2.42E-08
	η (%)	1.146		n	7.4606
	J_{max} ($A \cdot m^{-2}$)	19.931		J_{ph} ($A \cdot m^{-2}$)	26.76
	V_{max} (V)	0.575		J_0 ($A \cdot m^{-2}$)	0.34661
	P_{max} (W)	0.0002865		R_s (Ω)	13.757
	J_{sc} ($A \cdot m^{-2}$)	26.773		R_p (Ω)	8.41E+09
	V_{oc} (V)	0.84126	Dark	erro	6.57E-09
	R_s (Ω)	13.757		n	3.0568
	R_p (Ω)	8.41E+09		J_{ph} ($A \cdot m^{-2}$)	0
	P_{inc} (W)	0.025		J_0 ($A \cdot m^{-2}$)	0.00010308
Dark	R_s (Ω)	26.874		R_s (Ω)	26.874
	R_p (Ω)	9.49E+09		R_p (Ω)	9.49E+09

Tabela 1 – Características físicas extraídas da curva de comportamento J-V da célula *mgs5-1* e respectivos parâmetros do ajuste computacional.

mgs2-1	Reais			Ajuste	
Light	FF (%)	33.468	Light	erro	1.87E-08
	η (%)	1.0074		n	23.137
	J_{max} ($A \cdot m^{-2}$)	21.208		J_{ph} ($A \cdot m^{-2}$)	36.853
	V_{max} (V)	0.475		J_0 ($A \cdot m^{-2}$)	12.193
	P_{max} (W)	0.00025185		R_s (Ω)	36.12
	J_{sc} ($A \cdot m^{-2}$)	36.161		R_p (Ω)	2.13E+09
	V_{oc} (V)	0.83239	Dark	erro	5.73E-11
	R_s (Ω)	36.12		n	3.6853
	R_p (Ω)	2.13E+09		J_{ph} ($A \cdot m^{-2}$)	0
	P_{inc} (W)	0.025		J_0 ($A \cdot m^{-2}$)	9.28E-05
Dark	R_s (Ω)	467.57		R_s (Ω)	467.57
	R_p (Ω)	4.82E+09		R_p (Ω)	4.82E+09

Tabela 2 – Características físicas extraídas da curva de comportamento J-V da célula *mgs2-1* e respectivos parâmetros do ajuste computacional.

De *mgs2-1* para *mgs5-1* existe uma evidente melhoria dos parâmetros (esperada através da observação das respectivas curvas de comportamento). Apresentando maior geração de corrente, a célula *mgs2-1* tem no entanto um factor de forma baixo (33.468 %) provocado por uma R_s mais elevada (maior oposição ao transporte de corrente) e uma R_p mais pequena (permitindo uma maior corrente de fuga relacionada com defeitos de fabrico ou na rede molecular e quantidade de recombinações mais elevada) relativamente a *mgs5-1*.

Para células construídas sob as mesmas condições, as diferenças de comportamentos $J - V$, características e parâmetros entre as duas células (*mgs5-1* e *mgs2-1*) são demasiado elevadas para serem ignoradas. Todo o processo laboratorial referente à construção de células solares orgânicas requer um trabalho minucioso e cuidadoso, que não é controlável na perfeição manualmente. No entanto, este é um requerimento indispensável no estudo destes dispositivos para possibilitar o estudo de um grau de liberdade individualmente, confiando na fiabilidade dos resultados obtidos construção após construção.

São também observadas diferenças entre as curvas de comportamento entre células construídas sob o mesmo substrato, embora geralmente estas sejam menores. Dos dois conjuntos de células apresentados abaixo (Figura 26), a série *mgs24* apresenta maior uniformidade entre as suas células apresentando também melhores curvas comportamentais.

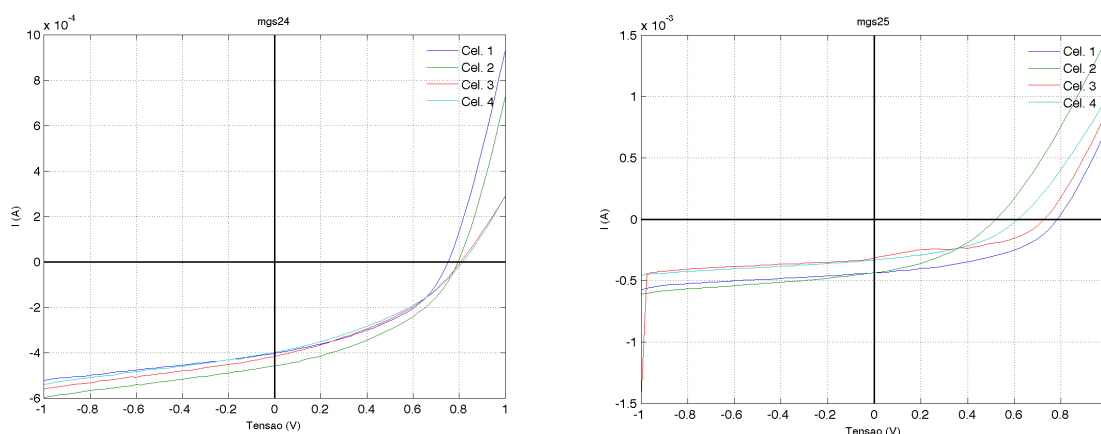


Figura 26 – Curvas $I - V$ das células 1 a 4 das séries: Esquerda) mgs24; Direita) mgs25.

Tendo sido construídas através do mesmo processo, as séries *mgs24* e *mgs25* foram também construídas ao mesmo tempo e com a mesma solução para a camada ativa e mesmo PEDOT:PSS, não justificando as diferenças observadas entre elas. No entanto, a série *mgs25* ficou exposta ao ambiente mais tempo do que a *mgs24* antes de ser caracterizada, provocando uma maior degradação das mesmas. Só por si, a exposição ao ar livre não justifica as diferenças observadas, pelo que o observado deve ser resultante de algo inerente ao *spin coating*, uma vez que os restantes passos de construção são relativamente mais simples de dominar.

Para ligações em série e paralelo, o problema das diferenças observadas entre células do mesmo substrato, embora existente, não necessita de ser tido em conta. O comportamento de grupo esperado é extrapolado a partir do comportamento individual de cada célula caracterizada individualmente pela que as diferenças relativas entre estas já são tidas em conta.

11.2. Células em grupo

O fabrico e estudo de células ligadas em conjunto foi realizado com o intuito de estudar o *upscale* de pequenos módulos laboratoriais para matrizes (com elevado número de células para aplicação ao mundo real), sabendo de antemão o que esperar a nível de comportamento e características destas matrizes. A ligação de células em grupo foi realizada sequencialmente de forma a estudar a variação do valor dos parâmetros e características em função do número de células ligadas.

Devido a limitações laboratoriais existentes, a construção de substratos com mais de 4 células não foi possível pela que as ligações de células em grupo ficou limitada a este número. O uso de mais de 4 células teria sido uma mais valia na visualização do comportamento modular. Assim, as associações destas células em série permitem realizar 3 combinações sequenciais diferentes em paralelo e 3 em série para estudar a variação das características e parâmetros modulares. Para completar estas 3 combinações, junta-se a média do respectivo parâmetro das células individuais presentes no substrato. Devido ao número de células disponíveis, apenas foram estudadas matrizes de 2x2. Desta forma, não foi possível obter informação que permita a comparação de diferentes módulos.

11.2.1. Comportamento observado

Os comportamentos de grupo obtidos laboratorialmente revelaram diferenças em relação aos esperados (extrapolados a partir das Leis de Kirchhoff discutidas no capítulo da Modularidade), revelando algumas perdas não esperadas

O comportamento das células ligadas em conjunto das séries de células *mgs24* e *mgs25* são apresentados junto com o respectivo comportamento esperado das mesmas.

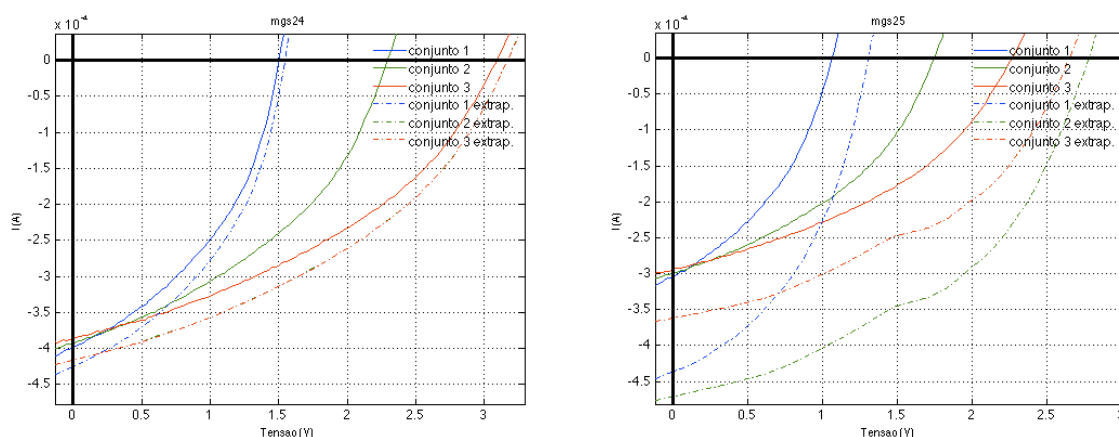


Figura 27 – Curvas comportamentais de dispositivos ligados em conjunto (série) para *mgs24* (esquerda) e *mgs25* (direita). O conjunto 1 representa as células 1 e 2 ligadas em conjunto, enquanto o 2 representa as células 1, 2 e 3 e o conjunto 3, a totalidade das células ligadas em conjunto.

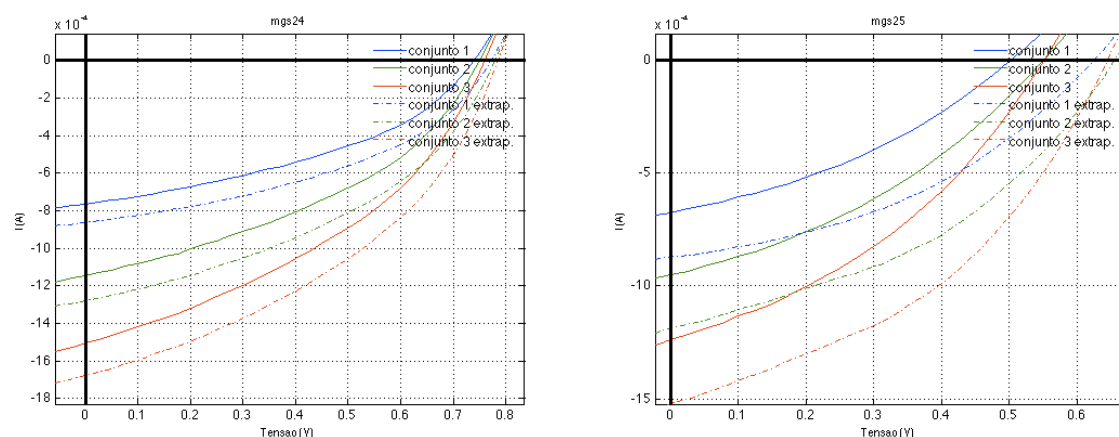


Figura 28 – Curvas comportamentais de dispositivos ligados em conjunto (paralelo) para *mgs24* (esquerda) e *mgs25* (direita). O conjunto 1 representa as células 1 e 2 ligadas em conjunto, enquanto o 2 representa as células 1, 2 e 3 e o conjunto 3, a totalidade das células ligadas em conjunto.

Tanto quando ligadas em séries como paralelo, as células evidenciam perdas em relação ao comportamento esperado. Nota-se também que estas perdas aumentam inversamente com a qualidade das células. Quanto melhor for uma célula, menor a sua perda. Isto é observado quando estabelecida uma comparação entre mgs24 e mgs25, em que mgs24 apresenta menores perdas mas maior qualidade.

As perdas observadas podem resultar da degradação das células. Esta degradação aparece de duas formas distintas, primeiramente devido à exposição das células não encapsuladas ao ar e livre e secundamente, devido às inúmeras caracterizações físicas a que as células são sujeitas. O segundo caso explicaria porque é que as perdas não são lineares consoante o número de células ligas em conjunto aumenta dado que das células ligadas algumas, nem todas foram caracterizadas um mesmo número de vezes.

11.2.2. Resistências R_s e R_p

A variação do número de células ligadas no conjunto afecta significativamente o declive das pontas das curvas $J - V$, e por consequente o valor das resistências. No entanto, as resistências associadas ao comportamento $J - V$ variam de forma diferente consoante as ligações entre células sejam feitas em série ou em paralelo.

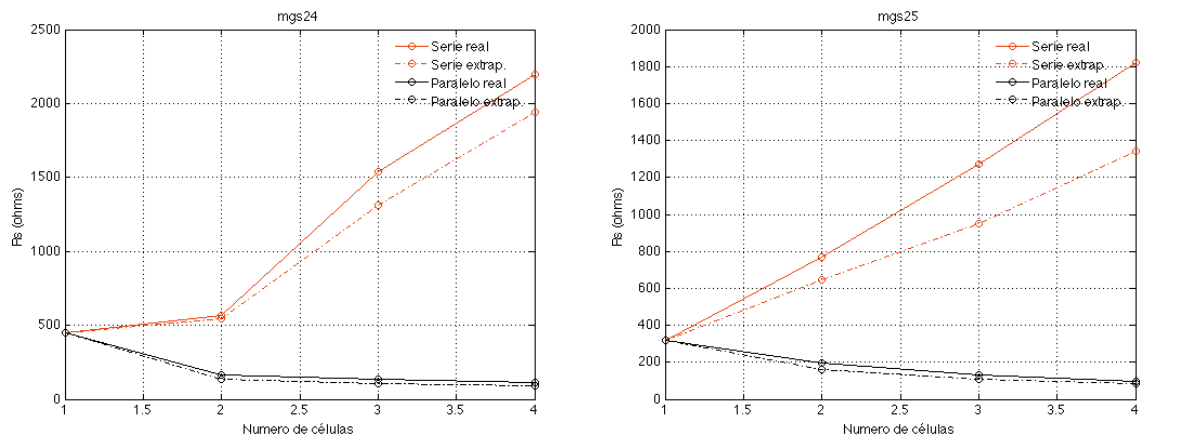


Figura 29 – Variação da R_s em função do número de células ligas em série e paralelo para as séries mgs24 (esquerda) e 25 (direita).

Através da observação dos gráficos da figura anterior, observa-se um aumento de R_s quando as células são ligadas em série e uma diminuição no caso em que estas são ligadas em paralelo. Do ponto de vista da optimização, de forma a minimizar R_s devem ser usadas células ligadas em paralelo.

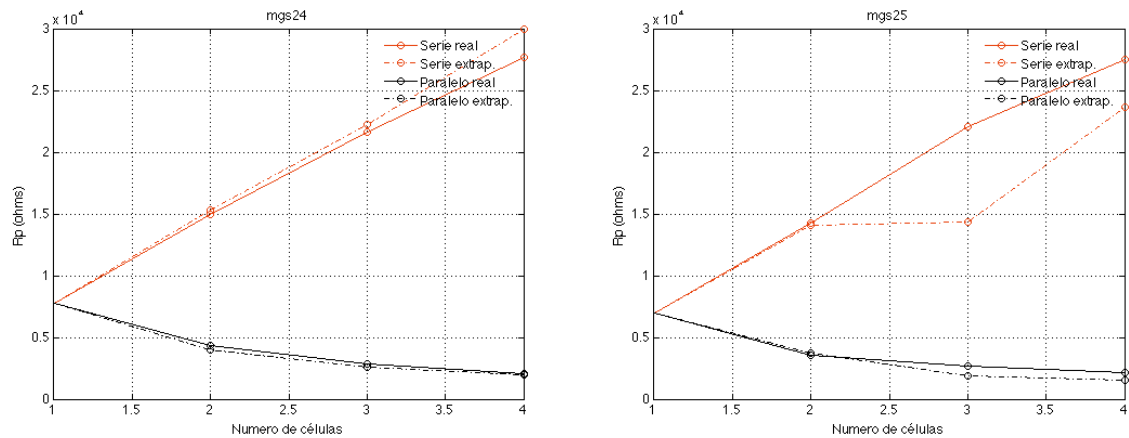


Figura 30 – Variação da R_p em função do número de células ligas em série e paralelo para as séries mgs24 (esquerda) e 25 (direita).

O comportamento de R_p é semelhante ao de R_s , crescimento quando as células estão em série e diminuição quando estas estão em paralelo. No entanto, de ponto de vista da optimização, para maximizar R_p , devem ser usadas ligações em série.

A optimização simultânea de R_s e R_p torna-se impossível uma vez que para optimizar uma das resistências, é necessário afectar negativamente a outra. Desta forma, a optimização deve ser realizada de forma a encontrar um ponto de equilíbrio que não optimize nenhuma das resistências mas que maximize a potencia máxima. Existem também outras características a ter em conta na optimização de matrizes de células.

As perdas observadas no comportamento de grupo são observadas também na variação das resistências através de uma degradação do valor esperado para as mesmas, R_s é superior ao esperado e R_p menor.

11.2.3. Potência máxima

Na aplicação ao mundo real, a produção energética solar é realizada no ponto de potência máxima das matrizes de células de forma a obter a maior produção eléctrica possível. Sabendo que a potencia é uma função da tensão e da corrente, torna-se necessário e útil utilizar esta característica como elemento de comparação entre diferentes conjuntos de células. Como tal, realizou-se a comparação do comportamento desta característica em função do número de células ligadas em série e paralelo.

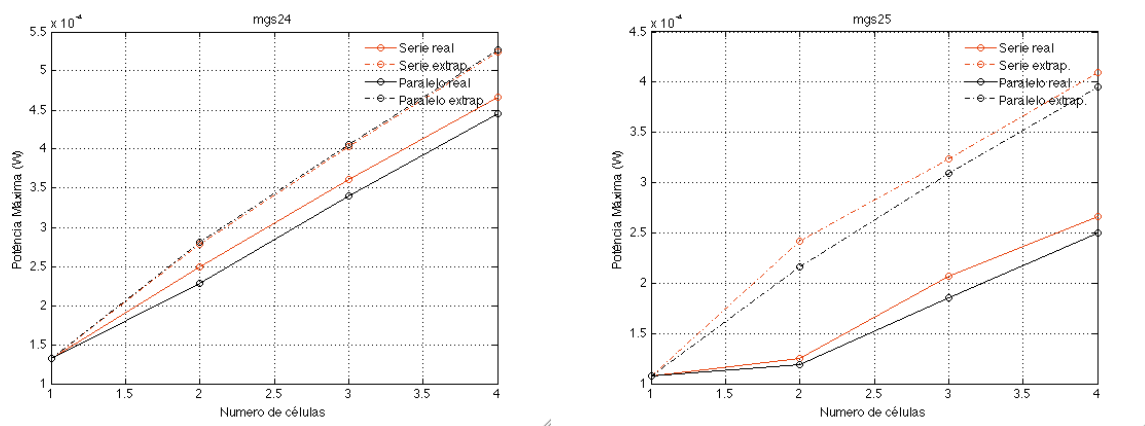


Figura 31 – Gráficos da variação da potência máxima (real e extrapolada) em função do número de células ligas em paralelo e série para as séries de células *mgs24* (esquerda) e *mgs25* (direita).

Com a junção de várias células, seria de esperar (em teoria) que a sua corrente (associação em paralelo) ou tensão (associação em série) fosse multiplicada proporcionalmente ao número de células ligadas. Como tal, as mesmas células ligadas em série ou paralelo deveriam possuir a mesma potência máxima. No entanto, isso não se verifica.

Observando os gráficos da Figura 31, o comportamento da variação da potência máxima em função do número de células diferencia-se para ligações em paralelo e série. Para o mesmo número de células ligadas em conjunto, quando estas são ligadas em série, a sua potência máxima é maior. Isto verifica-se para dados reais com para os extrapolados. Isto por si só sugere que as perdas de corrente quando as células são ligadas em paralelo são maiores relativamente às perdas de tensão quando as mesmas células são ligadas em série. Assim, as ligações em série conseguem tirar maior partido das células presentes no conjunto relativamente à produção energética do conjunto.

11.2.4. Tensão em circuito aberto e corrente em curto-circuito

Tal como as características anteriores, também as resistências variam em função do número de células ligadas em conjunto.

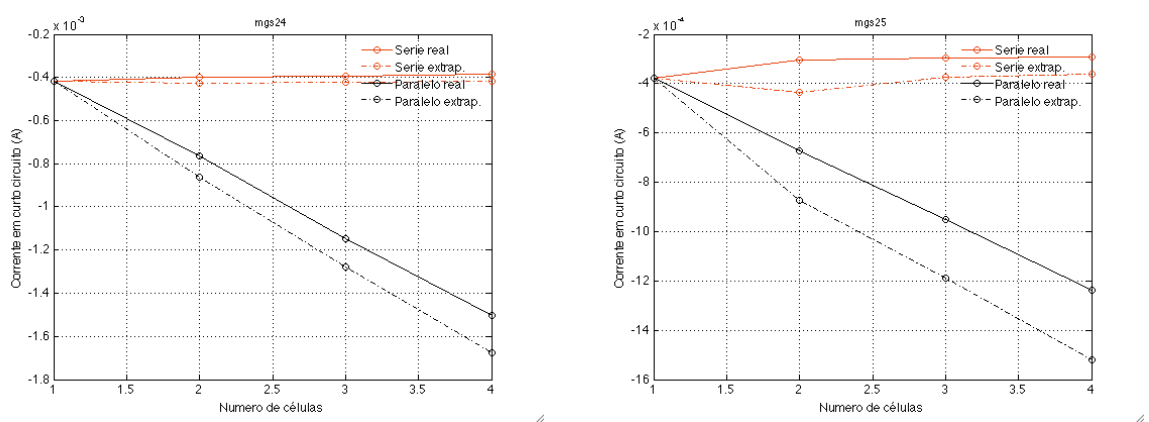


Figura 32 – Gráficos da variação da corrente em curto-circuito (real e extrapolada) em função do número de células ligas em paralelo e série para as séries de células *mgs24* (esquerda) e *mgs25* (direita).

A comparação entre células das séries mgs24 e mgs25, mostra um aumento das perdas (maior discrepância com o valor extrapolado para o respectivo parâmetro) com a diminuição da qualidade das células.

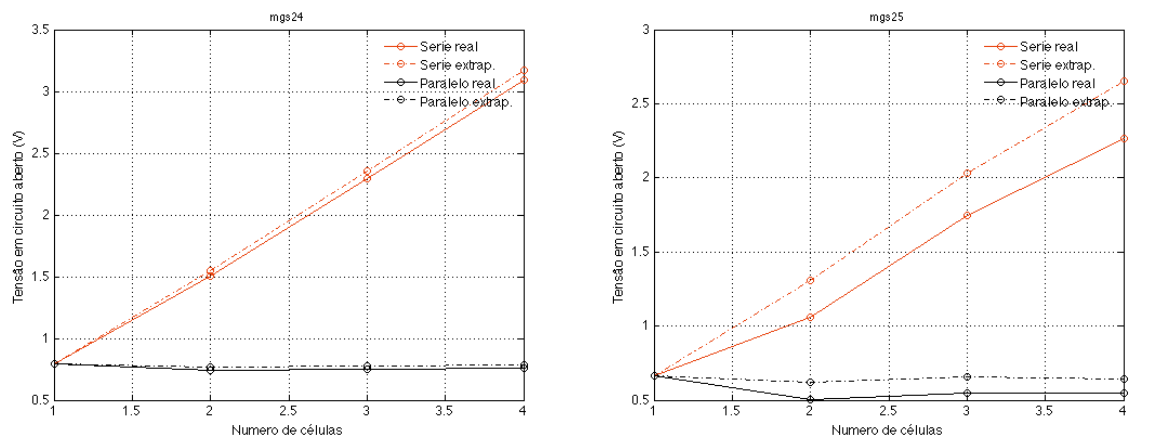


Figura 33 – Gráficos da variação da tensão em circuito aberto (real e extrapolada) em função do número de células ligas em paralelo e série para as séries de células *mgs24* (esquerda) e *mgs25* (direita).

Para ligações em paralelo, é esperado que para um aumento da corrente gerada, a tensão se mantenha constante. No caso de ligações em série, para um crescimento da tensão, a corrente mantém-se constante. Na prática, isso não é totalmente verdade. A observação dos gráficos das Figura 32 e Figura 33, mostra que independente da qualidade da célula, as correntes e tensões que deviam ser constantes, não o são, e os seus valores absolutos chegam mesmo a diminuir. Este é um comportamento que pode contribui para as perdas observadas nas curvas $J - V$ embora por si só não sejam suficientes.

Olhando para as características que variam, a discrepância relativa entre valor real e extrapolada é maior para a corrente em curto-circuito pelo que as perdas com as células ligadas em paralelo são maiores.

11.3.Grelhas

A simulação de grelhas foi realizada usando a abordagem discutida no Capítulo 8 e a rede rectangular. Esta rede foi escolhida face às alternativas devido à sua simplicidade a nível computacional e real. A semente deste tipo de grelha é também menor permitindo estudar um maior número de redes.

Com vista à limitação das perdas de potência luminosa incidente nas células devido às sombras criadas pelas grelhas metálicas, foi definido 5% como um valor satisfatório para a cobertura máxima da área da camada ativa. Satisfazendo este valor, qualquer grelha pode ser comparada com outras através da sua resistência total. Este valor (5%) deverá ser alterado futuramente caso testes práticos de grelhas revelem que valores tão baixos de resistência das grelhas compensam a diminuição da iluminação da camada ativa.

As grelhas rectangulares possuem 4 graus de liberdade, obrigando ao estudo de 2 destes parâmetros de cada vez ao fixar o valor dos outros dois. Os valores de fixação destes parâmetros são escolhidos de forma à simulação de novas grelhas ficar afastada dos limites em que as grelhas não sejam satisfatórias, isto é, quando possuem demasiado metal. Isto permite a obtenção de um maior número de células satisfatórias para simulação.

O elevado esforço computacional necessário impede a realização de simulações com domínios de grandes dimensões, devido ao tempo astronómico necessário para estas decorrerem. Por esta razão, embora inicialmente fosse pretendido simular redes de 10x10 cm, tal não foi possível, optando-se por rede com 3x3 cm.

A utilização de domínios menores (como os do presente trabalho) levanta outro problema. Quando as dimensões das células semente se aproximam das dimensões da grelha, estas deixam de se diferenciar entre si devido ao baixo número de repetições espaciais das sementes. Este problema é observado através de “saltos” de resistência que não deveriam existir quando a mesma simulação é realizada em domínios suficientemente grandes.

11.3.1. Grelha quadrada

A primeira simulação de redes estuda o caso particular da grelha rectangular: a grelha quadrada. Esta grelha apenas possui dois graus de liberdade em vez dos 4 das redes rectangulares, sendo facilmente estudada a resistência da mesma.

A rede quadrada é usada com intuito de abordar um caso mais simples para perceber a variação de resistência em função da espessura metálica (*metal*) e espessura do espaçamento entre linhas metálicas (*filling*) e a importância dos mesmos na variação das mesmas.

Para tal, define-se os parâmetros da rede rectangular como $w_{Metal} = l_{Metal}$ e $w_{Filling} = l_{Filling}$ para criar redes quadradas. Os resultados obtidos são apresentados na seguinte figura:

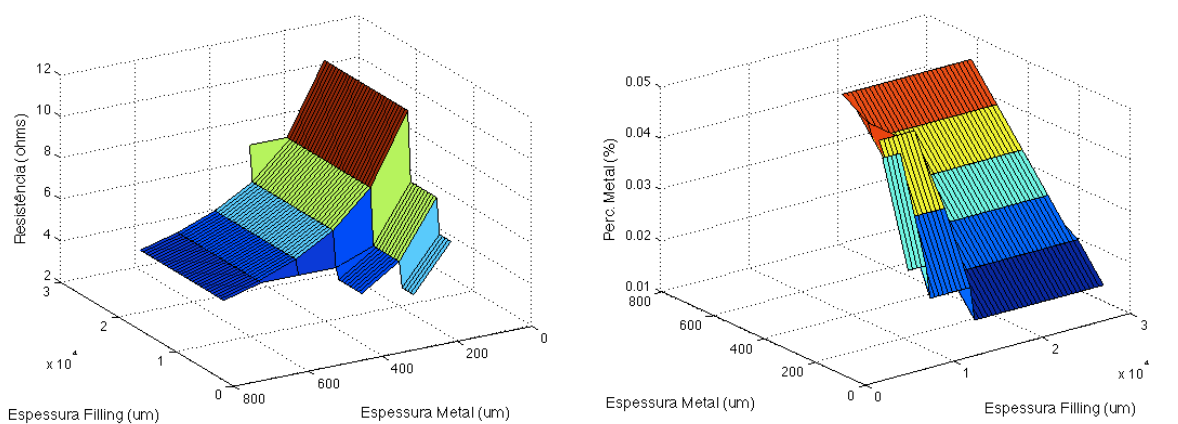


Figura 34 – Variação da resistência total e da percentagem de metal de uma grelha quadrada em função da espessura do metal e dos espaçamentos entre linhas metálicas.

Com o aumento da espessura de metal, a resistência da grelha diminui. Sendo o metal mais condutor do que o PEDOT:PSS, isto é esperado: um aumento da quantidade de metal permite uma

diminuição da resistência. Por outro lado, o tamanho dos espaços intermédios pouco afecta a resistência da grelha, pelo menos comparativamente com o metal. A variação da resistência em função do espaçamento entre linhas parece constante embora não o seja. A espessura de metal destaca-se como o parâmetro que mais afecta a resistência da grelha.

11.3.2. Variação da espessura de metal

Sendo a espessura de metal o parâmetro dominante (em grelhas quadradas) no valor resistência de uma grelha, a simulação seguinte consistiu em usar espaços intermédios constantes iguais a $25 \times 10^3 \mu\text{m}$ para observar a variação em função de w_{Metal} e l_{Metal} , isto é a espessura do metal na horizontal e vertical, respectivamente. Os resultados são apresentados na Figura 35.

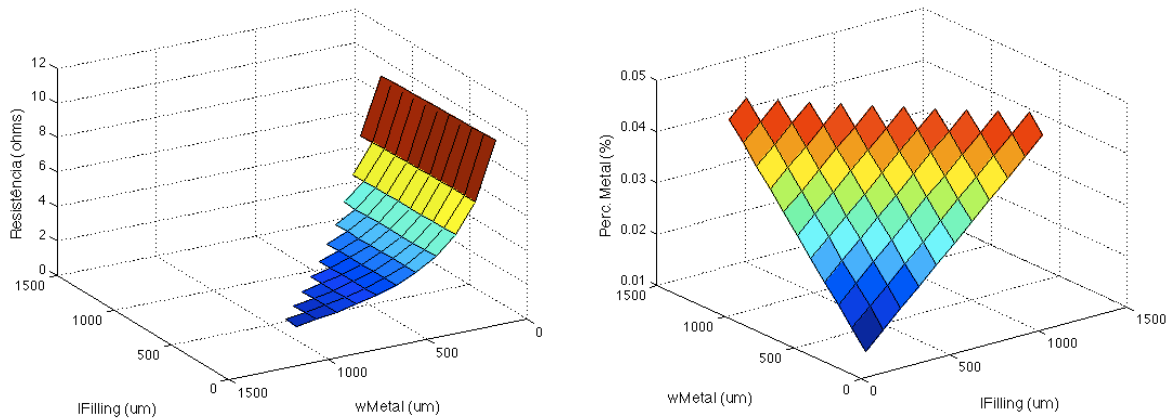


Figura 35 – Variação da resistência total e da percentagem de metal de uma grelha rectangular em função da espessura das linhas metálicas horizontais e verticais.

Observa-se uma diminuição de resistência da grelha com o aumento de w_{Metal} . Embora isto também seja verdade para l_{Metal} , a sua diminuição é muito menor. Partindo da mesma grelha e aumentando de $100 \mu\text{m}$ cada um dos parâmetros e deixando o outro constante, observou-se que a variação relativa de w_{Metal} é duas ordens de grandeza superior à de l_{Metal} pelo que este desempenha um papel bastante mais influente na resistência final da grelha.

Orientadas segundo o sentido do campo eléctrico provocado pela polarização externa, as linhas metálicas w_{Metal} permite à carga presente nas mesmas, uma maior facilidade em chegar às fronteiras da grelha para serem extraídos. Por outro lado, os portadores presentes nas linhas l_{Metal} , perpendiculares ao campo, de forma a serem extraídos da grelha, tem de atravessar PEDOT:PSS, chegar a uma linha w_{Metal} ou ambos. Percebe-se assim a importância do papel desempenhado pelas linhas horizontais no transporte da carga até aos eléctrodos de extração.

Este resultado sugere que o uso de metal em linhas verticais seja desnecessário, apenas diminuindo a área da camada ativa exposta à radiação sem resultar numa diminuição significativa da resistência. Em vez de proceder à sua remoção, uma possível solução consiste na inclinação destas linhas para auxiliar o transporte da carga, mesmo parcialmente. As redes tipo losango ou *honeycomb* possuem esta característica, tornando-as interessantes como objecto de estudo para comparação com a rede rectangular.

11.3.3. Variação dos espaços intermédios

Depois de observadas as diferenças entre $wMetal$ e $lMetal$, é também estudado o caso em que estes são mantidos constantes iguais a $600\ \mu m$ e $100\ \mu m$ respectivamente, de forma a estudar a variação de resistência em função de $wFilling$ e $lFilling$. Os resultados obtidos são apresentados na figura seguinte:

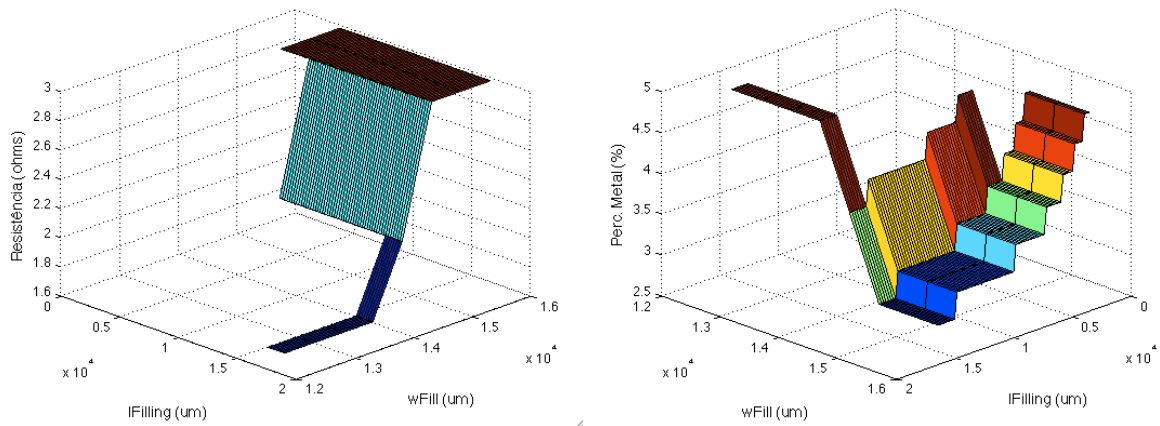


Figura 36 – Variação da resistência total e da percentagem de metal de uma grelha rectangular em função do tamanho dos espaços intermédios horizontais e verticais.

Da mesma forma que $lMetal$ não faz variar significativamente a resistência da grelha relativamente a $wMetal$, também a variação relativa de resistência em função de $lFilling$ é muito reduzida comparativamente a $wFilling$. O aumento de $wFilling$ traduz-se diminuição de metal pelo que a resistência aumenta. Embora a quantidade de metal não seja alterada diretamente, a variação da distância entre linhas provoca uma alteração indireta da quantidade de metal. Este problema advém do tamanho reduzido da grelha.

Desta forma, após observar quais os parâmetros com maior influencia na resistência da grelham, é de especial interesse observar a variação da resistência com os mesmos, isto é, os parâmetros horizontais: $wMetal$ e $wFilling$.

11.3.4. Variação dos parâmetros horizontais

O último resultado apresentado, representa a variação da resistência em função de $wMetal$ e $wFilling$, usando $lMetal = 100\ \mu m$ e $lFilling = 1000\ \mu m$. Estes parâmetros são os que mais influenciam a resistência de uma grelha rectangular dos 4 graus de liberdade da grelha rectangular.

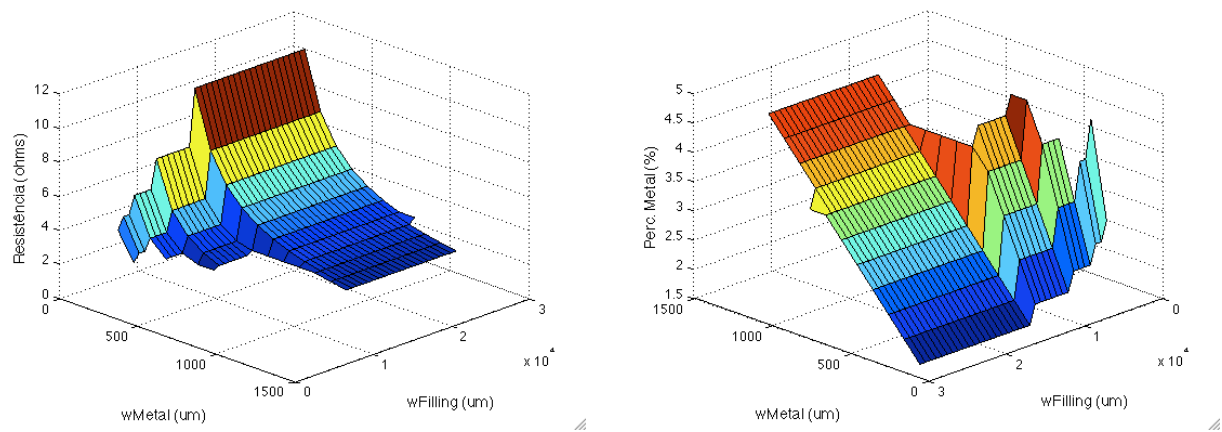


Figura 37 – Variação da resistência total e da percentagem de metal de uma grelha rectangular em função do tamanho dos espaços intermédios e linhas metálicas horizontais.

Embora a variação devido ao espaçamento entre linhas seja significativa, a resistência possui maiores variações em função da variação da espessura de linha metálica horizontal *wMetal* confirmando o esperado.

11.3.5. Comparação de resultados

O estudo de substituição do ITO foi realizado sequencialmente com o intuito de procurar valores óptimos de resistências e coberturas superficiais metálicas. No entanto, com 4 graus de liberdade da grelha, o estudo dos mesmos 2 a 2 limitou esta optimização.

Nem sempre as resistências totais das grelhas desceram de valor como seria desejado de simulação para simulação. A cobertura superficial metálica definida em 5% e os dois parâmetros mantidos constantes limitam a resistência. No entanto, as simulações apresentaram a evidência dos parâmetros mais importantes na resistência final das grelhas.

Os resultados em termos quantitativos podem ser observados na tabela abaixo através dos máximos e mínimos de resistência para as simulações e as respectivas percentagens de cobertura metálica.

	Simulação 1	Simulação 2	Simulação 3	Simulação 4
Resistência maxima (Ω)	10.21	10.21	2.98	10.20
Cobertura da resistência maxima (%)	1.33	1.33	3.31	1.66
Resistência mínima (Ω)	2.96	1.61	1.61	1.74
Cobertura da resistência mínima (%)	4.60	4.97	4.97	4.97

Tabela 3 – Comparação entre os resultados obtidos das simulações de grelhas metálicas

Para a resistência superficial do ITO de $100 \Omega/sq.$, a resistência de uma área de $3 \times 3 \text{ cm}$ (mesmo tamanho das simulações) é de 100Ω pelo que as resistências das grelhas simuladas se encontram abaixo desse valor em cerca de 90%. No entanto, o ITO não provoca perdas de potencia radiativa. Baseado nas simulações, embora a substituição do ITO por uma grelha metálica provoque perdas a nível de potência radiativa incidente, esta irá também diminuir a resistência total R_s dos dispositivos. Isto é benéfico uma vez que se pretende que este valor seja o menor possível permitindo a obtenção de maiores fatores de forma FF .

Da simulação 1 para a 2 foi fixado o valor dos comprimentos entre linhas com valores satisfatórios em relação aos resultados obtidos na simulação 1. Deste modo, foi possível a procura de valores óptimos de espessuras metálicas permitindo uma redução da resistência mínima da grelha. Ao passar da simulação 2 para a 3, foram usados valores otimizados para fixar as espessuras metálicas e procurar valores óptimos para os espaçamentos entre linhas. O estudo poderia ter parado aqui uma vez que os resultados obtidos apresentaram uma grande diminuição da resistência máxima da grelha. As resistências das grelhas situam-se entre 1.61 e 2.98Ω , intervalo estreito muito inferior à resistência de uma camada de ITO. A simulação 4 veio confirmar qual dos parâmetros mais influencia a resistência de uma grelha, embora prejudicando os resultados a nível da resistência das grelhas, provocando uma subida relacionado com as limitações impostas pelos parâmetros fixos.

Os valores de resistências óptimos (1.61 e 2.98Ω) para grelhas rectangulares foram encontrados para $w_{Metal} = 600 \mu m$ e $l_{Metal} = 100 \mu m$ e com $w_{Filling}$ a variar entre 1.2 e 1.6 cm e $l_{Filling}$ entre $100 \mu m$ e 2 cm . Estes valores apresentam coberturas metálicas superficiais de 3.31% e 4.97% para a resistência máxima e mínima respectivamente.

12. Conclusões e trabalho futuro

Ao longo deste trabalho foram abordadas a construção e modulação de células solares orgânicos bem como uma possível substituição da camada de ITO dos dispositivos por uma grelha metálica economicamente mais viável.

As diferenças observadas entre comportamentos de células de diferentes substratos revela-se como sendo um problema que necessita de uma nova abordagem de forma a possibilitar a variação de um grau de liberdade de cada vez no processo de construção de células solares orgânicas. Como tal, a utilização da automatização laboratorial no fabrico deste tipo de dispositivos é sugerida como forma de minimização dos diferentes factores problemáticos envolvidos no processo. Esta automatização do processo de construção beneficiaria também células construídas em diferentes substratos, permitindo uma maior uniformidade e semelhança de parâmetros entre estas.

Por outro lado, a utilização de uma caixa de luvas com ambiente controlado permitiria também a diminuição das diferenças observadas, evitando a deposição de possíveis partículas atmosféricas nos dispositivos durante os passos críticos da sua construção ou mesmo a sua degradação prematura.

A impossibilidade de construção de substratos com mais de 4 células foi um factor limitativo ao longo deste trabalho. Não sendo bem-sucedida, a variação dos parâmetros apenas foi realizada em 4 situações diferentes, sendo este um número pequeno de forma a tirar conclusões sólidas relativamente ao comportamento modular das células solares. Laboratorialmente, ainda deverá ser possível a construção de 6 células, mas não mais que isso pelo que apenas através de células construídas industrialmente será possível estudar modulações com um maior número de células de forma a trazer informação mais sólida.

A degradação das células solares orgânicas é um assunto a ter em conta na fabricação e caracterização de células solares. Ao longo da construção e depois desta, as células vão-se degradando rapidamente. Esta degradação pode ser causada por diversos factores, entre eles, a oxidação atmosférica e a própria caracterização das células. Embora o primeiro possa ser resolvido através do encapsulamento das células, o segundo factor causa um problema maior uma vez que o estudo da modularidade das células envolve um elevado número de caracterizações e por consequente de degradações para além de algumas células terem de ser caracterizadas um maior número de vezes do que outras. A automatização do processo (discutido anteriormente) permitiria eliminar em parte este problema. Com a construção de múltiplas células iguais, a caracterização individual de cada célula deixaria de ser relevante (dado serem todas iguais ou semelhantes), passando a ser apenas necessário a caracterização de células ligadas em conjunto. Para mais, existiria a possibilidade de criação de conjuntos de células (variando o número de células neste conjuntos) que seriam apenas caracterizados uma única vez aumentando a fiabilidade das curvas de comportamento através da diminuição da degradação pelo número de caracterizações elétricas.

O estudo da variação das características associadas aos conjuntos de células em função do número de células em série e paralelo foi realizado de forma a perceber como otimizar estes conjuntos. A ligação de células em série promove uma potência máxima superior àquela fornecida por células em paralelo promovendo também um aumento das resistências R_s e R_p . Este aumento apenas é desejado para R_p .

Na realidade, os painéis são dimensionados de forma a fornecerem uma tensão e corrente mínima pelo que jamais se ligarão células apenas em série ou em paralelo mas sim através de um misto de ligações de forma a atingir os requisitos de tensão e corrente. Deste ponto de vista, a otimização dos módulos laboratoriais pouco serve na aplicação ao mundo real. No entanto, as perdas observadas são de grande interesse nesta aplicação, requerendo um estudo mais aprofundado.

Tendo obtido valores entre 1.61 e 2.98 Ω para resistências de grelhas metálicas de substituição do ITO, a continuação deste trabalho passará por uma vertente mais prática (comparação dos resultados com grelhas reais) e outra computacional (simulação de outros tipo de grelhas mas também em dimensões maiores e aplicação de novas abordagens). Por outro lado, existirá sempre um limite de dimensões cujas simulações nem um supercomputador seja capaz de fazer. Como tal, a passagem de uma área de 3x3 cm para 3000x3000 cm por exemplo, deverá ser feita estatisticamente, desde que o intervalo entre a resistência mínima e máxima seja estreito comparativamente ao resultado final.

A otimização de uma grelha é um trabalho computacionalmente pesado. De forma a criar uma superfície 3D da variação da resistência em função de dois graus de liberdade, a simulação de 300 grelhas de 3x3 cm demora mais de 15h. A otimização é também um trabalho complexo devido ao seu elevado número de graus de liberdade, só sendo possível estudar os mesmos aos pares, mesmo para grelha simples, como a rectangular. Como tal, uma possível solução passará pelo uso dos algoritmos genéticos aplicados anteriormente ao ajuste de curvas, à otimização destas grelhas.

Lista de Publicações

1. The modulation of bulk-organic solar cells: the effect of serial and parallel resistances and the relationship with the microscopic morphology, A.J. Trindade, M.G. Santos, J. Gomes and L. Pereira, MRS Proceedings (2011) *in press*

Comunicações em Conferências

1. The modulation of bulk-organic solar cells: the effect of serial and parallel resistances and the relationship with the microscopic morphology, A.J. Trindade, M.G. Santos, J. Gomes and L. Pereira, MRS Spring Meeting, 9 – 13 Abril, S.Francisco, USA (2011)
2. Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: area-dependent parameters fluctuation, A.J. Trindade, Mauro G. Santos and L. Pereira, X Encontro da SBPMat, 25 – 29 Setembro, Gramado, Brasil (2011)

Referências

- [1] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [2] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2007.
- [3] M. Razeghi, *Fundamentals of Solid State Engineering*: Springer, 2009.
- [4] A. S. Sedra and K. C. Smith, *Microelectronic circuits*, 5th ed. New York: Oxford University Press, 2004.
- [5] S. Montanari, "Fabrication and characterization of planar Gunn diodes for Monolithic Microwave Integrated Circuits.," PhD, RWTH Aachen, Aachen, 2004.
- [6] W. Brutting, *Physics of Organic Semiconductors*, 3 ed.: Wiley-VCH, 2005.
- [7] C. Deibel and V. Dyakonov, "Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells," *Reports on Progress in Physics*, vol. 73, p. 096401, 2010.
- [8] J. N. A. Moliton, "How to model the behavior of organic photovoltaic cells," *Polymer Internacional*, vol. 55, pp. 583-600, 2006.
- [9] G. Hadzioannou and G. G. Malliaras, *Semiconducting polymers: chemistry, physics and engineering*: Wiley-VCH, 2007.
- [10] D. B. Mitzi, *Solution processing of inorganic materials*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2009.
- [11] "Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5: Direct Normal and Hemispherical for a 37 Degree Tilted Surface," ed: ASTM International, 2003.
- [12] M. Pagliaro, G. Palmisano, and R. Ciriminna, *Flexible solar cells*. Weinheim Germany: Wiley-VCH, 2008.
- [13] A. Cheknane, T. Aernouts, and M. M. Boudia, "Modelling and Simulation of organic bulk heterojunction solar cells," *Revue des Energies Renouvelables*, pp. 83-90, 2007.
- [14] C. G. Shuttle, R. Hamilton, B. C. O'Regan, J. Nelson, and J. R. Durrant, "Charge-density-based analysis of the current-voltage response of polythiophene/fullerene photovoltaic devices," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, pp. 16448-16452, 2010.
- [15] MathWorks. Available: <http://www.mathworks.com/products/matlab/>
- [16] NationalInstruments. Available: <http://www.ni.com/multisim/>
- [17] J. A. Nelder and R. Mead, "A Simplex-Method for Function Minimization," *Computer Journal*, vol. 7, pp. 308-313, 1965.
- [18] A. J. M. Trindade, "Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: fabrico e caracterização física," Master, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2010.
- [19] J. Nelson, J. Kirkpatrick, and P. Ravirajan, "Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices," *Physical Review B*, vol. 69, 2004.
- [20] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel, and V. Dyakonov, "S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices," *Physical Review B*, vol. 82, 2010.
- [21] A. Wagenpfahl, C. Deibel, and V. Dyakonov, "Organic Solar Cell Efficiencies Under the Aspect of Reduced Surface Recombination Velocities," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 16, pp. 1759-1763, 2010.

- [22] C. S. Lee, J. X. Tang, Y. C. Zhou, and S. T. Lee, "Interface dipole at metal-organic interfaces: Contribution of metal induced interface states," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 113304, 2009.

